



**Élaboration et optimisation de cibles dédiées à la
production de radio-isotopes innovants pour la recherche
médicale (Cu-67, Ge-68/Ga-68) au cyclotron
ARRONAX**

Thomas Sounalet

► **To cite this version:**

Thomas Sounalet. Élaboration et optimisation de cibles dédiées à la production de radio-isotopes innovants pour la recherche médicale (Cu-67, Ge-68/Ga-68) au cyclotron ARRONAX. Physique Nucléaire Expérimentale [nucl-ex]. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Nantes, 2014. Français. NNT : 2014NANT2017 . tel-01138225

HAL Id: tel-01138225

<https://theses.hal.science/tel-01138225>

Submitted on 1 Apr 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse de Doctorat

Thomas SOUNALET

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du
grade de Docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Nantes
sous le label de L'Université Nantes Angers Le Mans*

École doctorale : Matières, Molécules, Matériaux en Pays de la Loire, 3MPL

Discipline : Physique
Spécialité : Physique nucléaire
Unité de recherche : UMR6457

Soutenue le 30/06/2014
Thèse N° : (10)

Élaboration et optimisation de cibles dédiées à la production de radio-isotopes innovants pour la recherche médicale (Cu-67, Ge-68/Ga-68) au cyclotron ARRONAX

JURY

Rapporteurs :	Gilles DEFRANCE , DR, GANIL Thierry STORA , Senior Scientist, CERN
Examineurs :	Charles Olivier BACRI , DR2, IPNO David BRASSE , DR, IPHC Luc BROHAN , CR, IMN
Directeur de Thèse :	Ferid HADDAD , MCU, Université de Nantes
Co-directeur de Thèse :	Gilles MONTAVON , CR, Subatech
Co-encadrant de Thèse :	Nathalie Michel , IR, GIP ARRONAX Marcel MOKILI , IR, GIP ARRONAX

Il n'est pire sourd que celui qui ne veut pas entendre

Molière

Remerciements

Je n'aurais jamais pensé faire une thèse. Je me disais qu'atteindre un niveau d'études Bac +8 m'était inaccessible. Si j'y suis arrivé, c'est à la fois grâce à mon travail personnel mais aussi à un travail d'équipe et au soutien de mes proches. Tous mes professeurs, de l'école primaire au lycée, ont toujours été attentifs et toujours présents pour m'aider à surpasser mon handicap. Ma famille a cru en moi. Elle m'a donné confiance et la force de franchir tous les obstacles liés à ma déficience auditive. Mes amis, également, avec qui j'ai passé beaucoup de temps, m'ont apporté un soutien moral. Toutes ces personnes resteront à tout jamais gravées dans mon cœur et c'est bien grâce à elles que j'ai pu et su surmonter les épreuves et aller toujours de l'avant.

Dr G.MONTAVON, mon 1^{er} directeur de thèse, et Dr F.HADDAD, qui vous a succédé, je voudrais vous remercier. Vous avez toujours été présents et m'avez donné de précieux conseils ce qui m'a permis de mieux avancer les travaux de ma thèse. Tant en chimie qu'en physique, vos informations m'ont été précieuses. Je voudrais remercier également Dr N.MICHEL, si présente tout au long de mes 3 années de thèse. Vous m'avez aidé, soutenu et conseillé. Merci aussi Dr M.MOKILI. Vous avez accepté de venir m'aider pour régler quelques détails notamment en radiochimie. Merci à tous pour les riches échanges scientifiques que nous avons eu et pour avoir cru en moi. Merci à tous les membres du jury dont les rapporteurs Dr G.DE FRANCE et Dr T. STORA, les examinateurs Dr C.O. BACRI, Dr D. BRASSE et Dr L. BROHAN qui ont accepté de se déplacer pour ma soutenance. Je voudrais aussi remercier Dr N. BARREAU et Dr N. THIOLLIERE d'avoir accepté d'être membres de mon comité de thèse.

Dr T. SUZUKI-MURESAN, maître dans l'utilisation de la DRX à Subatech à l'école des Mines, et N. STEPHANT, du MEB à l'IMN à la faculté des Sciences de Nantes, vous m'avez beaucoup appris dans l'art de la manipulation de ces appareils et vous m'avez permis d'analyser mes échantillons, je vous dis merci. À un moment donné, j'ai eu un doute sur les analyses de DRX, Dr P.E. PETIT et Dr L. BROHAN me l'ont enlevé en me confirmant les résultats obtenus.

C'est au GIP ARRONAX que je suis principalement resté et que j'ai mené mes recherches. Je veux remercier tous mes collègues d'avoir effectué les tirs, géré les commandes des produits et matériels et m'avoir aidé dans mes recherches. Je n'oublie pas les « bavardages » que nous avons pu avoir lors de nos pauses « déjeuner ».

Bien que ma présence à SUBATECH et à l'IMN ait été occasionnelle, je veux remercier les personnes qui y travaillent et qui m'ont ouvert les portes des laboratoires.

Ali, Charlotte, Diana, Gaia et Rabha, je tiens à vous dire que j'ai été ravi de vous connaître. Grâce à vous, je ne me suis jamais senti seul pour mener mes travaux et pour me consacrer à cette rude épreuve qu'est la rédaction de la thèse. Diana, en pleine rédaction comme moi, nous nous disions « je te vois écrire, alors je fais pareil ».

Je n'oublie pas de remercier mes deux interprètes en langue des signes pour leurs aides.
J'ai sans doute oublié de remercier d'autres personnes. Il y en a tellement, mais même si je ne vous ai pas cité, sachez que je suis ravi de vous avoir rencontré.

Merci

Résumé

La médecine nucléaire utilise les radio-isotopes à des fins diagnostiques ou thérapeutiques. L'activité de médecine nucléaire est réalisée aujourd'hui avec un nombre réduit de radio-isotopes mais, il y a une demande pour accéder à de nouveaux isotopes dont le ^{68}Ga (diagnostique) et le ^{67}Cu (thérapie). Ces deux isotopes peuvent être produits sur ARRONAX et sont l'objet de ce travail.

Pour produire le ^{68}Ge , on utilise une cible contenant du gallium (température de fusion : 29.8°C). Lors des irradiations, il est liquide et très corrosif ce qui entraîne l'apparition de craquelures et des risques de percement des cibles. Afin de remédier à ce problème, nous avons développé un alliage Ga/Ni qui reste solide sous irradiation. L'alliage Ga_3Ni_2 , qui a une température de fusion de 369°C , est obtenu par électrodéposition et a été caractérisé par MEB, EDS, DRX et l'ICP-optique. Une première irradiation a été effectuée permettant de valider la production de ^{68}Ge et l'inventaire des impuretés radioactives coproduites.

Pour produire le ^{67}Cu , il est important de connaître les sections efficaces de production $^{68}\text{Zn}(p,2p)^{67}\text{Cu}$ de manière à optimiser les paramètres d'irradiation. Des données existent dans la littérature mais elles présentent une dispersion importante. Cela est dû à la difficulté de la mesure qui demande de faire une séparation fine entre le ^{67}Cu et ^{67}Ga . Afin d'améliorer notre connaissance sur cette réaction, nous avons effectué une nouvelle série de mesures en utilisant la technique des « stacked foils » et une procédure de séparation chimique originale. À partir des données obtenues, nous avons pu déterminer le rendement de production attendu pour cette réaction.

Mots-clés

Cible, chimie nucléaire, cyclotron, électrodéposition, physique nucléaire, radioactivité, section efficace, stacked foils

Abstract

Nuclear medicine uses radioactive isotopes for diagnostic or therapeutic purposes. The activity of nuclear medicine today is made with a small number of radio-isotopes, but there is a demand for access to new isotopes like ^{68}Ga (diagnosis) and ^{67}Cu (therapy). These two isotopes can be produced at ARRONAX and are the subject of this work.

To produce ^{68}Ge , a target containing gallium (melting point: 29.8°C) must be used. During irradiation, gallium melts becoming a very corrosive liquid which causes the appearance of cracks that may destroy the target. To circumvent this problem, we developed a Ga/Ni alloy which remains solid under irradiation. Ga_3Ni_2 alloy, with a melting temperature of 369°C , is obtained by electroplating and was characterized by SEM, EDX, XRD and ICP-OES. A first irradiation was performed to validate the production of ^{68}Ge and to inventory co-produced radioactive impurities.

To produce ^{67}Cu , it is important to know the production cross sections $^{68}\text{Zn}(\text{p},2\text{p})^{67}\text{Cu}$ to optimize the irradiation parameters. Data available in the literature show a large dispersion. This is due to the difficulty to separate ^{67}Cu and ^{67}Ga in the experiment. To improve our understanding of this reaction, we performed a new series of measurements using the "stacked foils" technique and an original chemical separation procedure. From the data obtained, we were able to determine the expected production yield for this reaction.

Key words

Cyclotron, Cross section, electroplating, nuclear chemistry, nuclear physic, radioactivity, stacked foils, target

Table des matières

Remerciements	4
Résumé	6
Abstract	7
Table des matières	8
Liste des figures	12
Chapitre 1 Production des radionucléides pour la recherche médicale.....	20
1 Production des radionucléides pour la recherche médicale	21
1.1 Médecine nucléaire	21
1.1.1 Imagerie médicale	21
1.1.2 Radiothérapie	23
1.1.3 Médecine personnalisée	24
1.2 Cyclotron ARRONAX	25
1.3 Axes de recherche de cette thèse.....	28
1.3.1 Gallium 68 et sa production	28
1.3.2 Le cuivre 67 et sa production	30
Chapitre 2 Méthodologie pour la détermination des paramètres d'électrodéposition, thermiques et la mesure des sections efficaces	34
2 Méthodologie pour la détermination des paramètres d'électrodéposition, thermiques et la mesure des sections efficaces	35
2.1 Outils de la ciblerie	35
2.1.1 Diagramme de phase de l'alliage de gallium et nickel.....	35
2.1.2 Obtention de cibles par électrodéposition	37
2.2 Outils développés pour la détermination de la température de la cible sous irradiation	51
2.3 Outils développés pour la mesure de la section efficace.....	55
2.3.1 Section efficace d'une réaction nucléaire.....	55
2.3.2 Spectrométrie- γ	58
2.3.3 Technique de stacked-foil	60
Chapitre 3 Électrodéposition de gallium et nickel.....	64
3 Électrodéposition de gallium et nickel.....	65
3.1 Réalisation de dépôts de gallium et de nickel sur un support épais	65
3.1.1 Dépôts du gallium	65
3.1.2 Dépôts de nickel	66
3.1.3 Conclusion.....	67
3.2 Réalisation d'alliages de gallium et nickel sur un support épais.....	67
3.2.1 Comparaison de dépôts déposés sur deux supports : or et nickel	67
3.2.2 Optimisation des paramètres pour des dépôts inférieurs à 2 heures	73
3.2.3 Electrodéposition d'alliage de gallium et nickel d'une durée supérieure à 2h.....	74
3.3 Réalisation d'alliage de gallium et de nickel sur un support mince.....	93
Chapitre 4 Limitations thermiques sous faisceau et estimation des activités produites après irradiation de la cible.....	100
4 Limitations thermiques sous faisceau et estimation des activités produites après irradiation de la cible.....	101

4.1	Système de ciblerie utilisé à Arronax.....	101
4.1.1	Navette et ciblerie à ARRONAX.....	101
4.1.2	Navette adaptée pour les cibles de chlorure de rubidium et de l'alliage de gallium et nickel	101
4.2	Prédiction d'activité du ^{68}Ga	102
4.2.1	Production du gallium	102
4.2.2	Activité du ^{68}Ga en fonction de l'épaisseur.....	103
4.3	Détermination de la température de la cible de Ga_3Ni_2 sous faisceau en fonction de son épaisseur	104
4.3.1	Détermination d'épaisseur de la cible en fonction d'énergie du faisceau de protons	105
4.3.2	Détermination de l'épaisseur de la cible en fonction de la température de Ga_3Ni_2 atteinte lors de l'irradiation	107
4.4	Limitation d'épaisseur de la cible de Ga_3Ni_2 , d'activité de ^{68}Ge et d'énergie du faisceau de protons	108
4.5	Pic de Bragg	109
4.6	Impuretés produites après irradiation.....	111
Chapitre 5	Production du ^{67}Cu : Nouvelles mesures de la section efficace (p,2p).....	118
5	Production du ^{67}Cu : Nouvelles mesures de la section efficace (p,2p)	119
5.1	Préparation de la cible	121
5.1.1	Dissolution du ^{68}Zn et préparation de l'électrolyte	122
5.1.2	Électrodéposition du ^{68}Zn	122
5.2	Préparation de « stack » et définition des paramètres d'irradiations.....	123
5.2.1	Préparation de « stack »	123
5.2.2	Paramètres d'irradiations.....	124
5.3	Choix des moniteurs.....	125
5.4	Mesure du ^{67}Cu par la technique de <i>Branching Ratio</i>	127
5.4.1	Méthode de calcul	127
5.4.2	Incertitudes de mesure.....	128
5.4.3	Conclusion.....	128
5.5	Mesures du ^{67}Cu avec séparation chimique de cuivre et gallium.....	129
5.5.1	Les traceurs de ^{61}Cu et ^{66}Ga	129
5.5.2	Protocoles de séparation chimique	130
5.5.3	Efficacité de séparations chimiques	133
5.6	Valeurs mesurées des sections efficaces de $^{68}\text{Zn}(\text{p},2\text{p})^{67}\text{Cu}$	135
5.6.1	Temps de comptage.....	135
5.6.2	Incertitudes globales.....	135
5.6.3	Section efficace de $^{68}\text{Zn}(\text{p},2\text{p})^{67}\text{Cu}$	136
5.7	Estimation de la production du ^{67}Cu	139
Conclusion	144
Bibliographie	150
Annexes	156
Abstract	168
Résumé	168

Liste des tableaux

Tableau 1.1- Principales caractéristiques des faisceaux disponibles auprès d'ARRONAX....	26
Tableau 2.1- Températures de fusion et compositions atomiques en pourcentage d'atomes de gallium des 4 phases de gallium et nickel : Ga_4Ni_3 , Ga_3Ni_2 , Ga_7Ni_3 et Ga_5Ni	36
Tableau 2.2- Conditions expérimentales de réalisation du voltampérogramme	48
Tableau 2.3- Source liquide standard utilisées pour la calibration en énergie	59
Tableau 3.1- Dépôts obtenus en fonction des tensions appliquées et de la présence en ions chlorures sur les supports en or et nickel. La solution est agitée à 1300 trs/min et le pH est fixé à 2. La durée d'électrodéposition est de 10 min. On a varié les concentrations en ions chlorures de 0 mol/L à 1 mol/L et la tension de -1.5 V/ENH à -1.7 V/ENH	66
Tableau 3.2- Dépôts réalisés en fonction de concentrations en chlorure de nickel sur les supports en or et nickel. La solution est agitée à 1300 trs/min, le pH et la tension sont fixés respectivement à 2 et -1.6 V/ENH. La durée d'électrodéposition est de 10 min. On a utilisé le chlorure de nickel que l'on a fait varier 0.1 mol/L, 0.25 mol/L et 0.5 mol/L. 67	67
Tableau 3.3- Paramètres d'électrodéposition à réaliser pour avoir un alliage sur le support en or et sur le support en nickel	68
Tableau 3.4- Conditions d'enregistrement du diagramme de diffraction X.....	70
Tableau 3.5- Comparaison des hauteurs de pics indexés théorique et expérimental	71
Tableau 3.6- Valeur de quantité de gallium en pourcentage atomique de dépôts déposés sur le support en or. La concentration dans la solution est 0.35 mol/L de sulfate de gallium et 0.175 mol/L de chlorure de nickel	72
Tableau 3.7- Variation de concentrations de 0.35 mol/L à 0.5 mol/L de sulfate de gallium et de 0.175 mol/L à 0.5 mol/L de chlorure de nickel. La durée d'électrodéposition est fixée à 2h. On a fait varier la température de 18°C à 40°C. Les dépôts sur le support en or ont été pesés et analysés par EDX. Une photo des différents dépôts a été prise et est identique pour toutes les expériences	73
Tableau 3.8- Quantification de gallium en pourcentage atomique des dépôts obtenus 2h et 6h d'électrodéposition. Ces dépôts ont été analysés par EDX avant et après les avoir mis au four à 300°C	88
Tableau 3.9- Conditions d'enregistrement du diagramme de diffraction X.....	88
Tableau 3.10- Comparaison des hauteurs de pics indexés théorique et expérimental	90
Tableau 3.11- Conditions d'expérience pour réaliser l'électrodéposition de l'alliage de Ga_3Ni_2	93
Tableau 4.1- Valeurs d'abondances naturelles de nickel et de gallium	102
Tableau 4.2- Paramètres pour déterminer la température de la cible : l'intensité et les énergies du faisceau de protons, les épaisseurs et la conductivité thermique du niobium, de l'or et de l'alliage de Ga_3Ni_2 et le débit et la température du fluide	105
Tableau 4.3- Équation des droites extraites à partir des données présentées dans la Figure 4.6. T désigne la température en degré Celsius et e l'épaisseur de Ga_3Ni_2 en μm	108
Tableau 4.4- Valeurs d'épaisseur du dépôt, d'activité produite en fin d'irradiation et d'énergie d'entrée en fonction d'épaisseur du support de 25 μm et 50 μm . La température surfacique du dépôt se trouve à 300°C qui correspond à la température maximale pour éviter la fusion du dépôt	109

Tableau 4.5- Paramètres du faisceau de protons, de la cible et de l'or pour déterminer les impuretés produits après irradiation. Le symbole * indique que l'épaisseur doit être vérifiée car la densité de l'alliage n'est pas connue, elle a été déterminée théoriquement	111
Tableau 4.6- Isotopes créés après irradiation. Les symboles (1) et (2) désignent que l'isotope a été analysé respectivement 1 jour ou 3 jours après le tir. Le symbole (3) indique que l'isotope a été créé par désintégration. Le symbole (4) indique que l'isotope a été produit par l'irradiation et aussi a été créé par désintégration. Le symbole (5) indique que l'activité de l'isotope a été calculée car n'émettant pas de rayonnements γ . Les autres isotopes sans symboles ont été analysés à la fois 1 jour et 3 jours après le tir. Enfin, le symbole * désigne un élément fils qui est lui-même radioactif.	113
Tableau 4.7 : Production des isotopes venant de l'alliage Ga/Ni.....	114
Tableau 4.8 : Production du ^{68}Ge dans les différents laboratoires. Certains font cette production en parallèle des productions de strontium (iThemba Laboratories/NAC, Brookhaven National Laboratory, Los Alamos National Laboratory et dans le futur Arronax), d'autres ne produisent que le ^{68}Ge (Cyclotron Co., Ltd, Obninsk).	115
Tableau 5.1- Données nucléaires des nucléides	120
Tableau 5.2- Distribution isotopique de zinc enrichi en 68 utilisé comme cible et l'abondance des différents isotopes dans le zinc naturel	121
Tableau 5.3- Résumé des paramètres d'irradiation à ARRONAX	125
Tableau 5.4 - Paramètres utilisés des différents auteurs y compris pour cette expérience dont les moniteurs et la méthode de séparation chimique.....	129
Tableau 5.5- Résultats du rendement de la séparation chimique totale obtenus dans la solution x_{Cu} . Les tirets indiquent que les activités étaient en dessous de la limite de détection ou sont inférieures à 1% de l'activité initiale. Le symbole (*) indique que la séparation chimique n'a pas été satisfaisante et que les valeurs correspondantes n'ont pas été prises en compte pour le calcul de la section efficace.	133
Tableau 5.6- Résultats du rendement de la séparation chimique totale obtenus dans la solution x_{Ga} . Les tirets indiquent que les activités étaient en dessous de la limite de détection ou inférieures à 1% de l'activité initiale. Le symbole (*) indique que la séparation n'a pas été satisfaisante et les valeurs correspondantes n'ont pas été prises en compte pour le calcul de la section efficace.....	134
Tableau 5.7- Résultats de la mesure de la section efficace de production de la réaction nucléaire de $^{68}\text{Zn}(p,2p)^{67}\text{Cu}$	136
Tableau 5.8- Données de la principale désintégration des isotopes de cuivre	141

Liste des figures

Figure 1.1- Carte présentant la localisation des différents cyclotrons producteurs de ^{18}F FDG en 2008	22
Figure 1.2- Représentation des parcours moyens, à l'échelle cellulaire, des deux modes de décroissance utilisés en radiothérapie interne. La taille moyenne d'une cellule saine, en rouge, ou pathologique, en bleu, est d'une vingtaine de microns.	24
Figure 1.3- Photographie du cyclotron C70 ARRONAX dans sa casemate	26
Figure 1.4- Schéma de l'installation ARRONAX. Le cyclotron est au centre de l'installation et les faisceaux extraits peuvent être envoyés dans 6 casemates suivant les applications souhaitées	27
Figure 1.5- Sections efficaces de la réaction nucléaire de $^{69}\text{Ga}(p,2n)^{68}\text{Ge}$ et $^{\text{nat}}\text{Ga}(p,xn)^{68}\text{Ge}$ recommandées par IAEA	29
Figure 1.6- Sections efficaces de production $^{68}\text{Zn}(p,2p)^{67}\text{Cu}$	31
Figure 1.7- Sections efficaces de production $^{70}\text{Zn}(p,\alpha)^{67}\text{Cu}$	31
Figure 2.1- Diagramme de phase Ga/Ni.....	36
Figure 2.2- Morphologie d'une courbe intensité/potentiel associé à un système irréversible limité par la diffusion	39
Figure 2.3- Diagramme de prédominance du gallium et du nickel en milieu aqueux de pH allant de 0 à 5 calculé par le logiciel Phreeqc	42
Figure 2.4- Diagramme de Pourbaix de gallium	43
Figure 2.5- Diagramme de Pourbaix de nickel.....	43
Figure 2.6- Photo de la cellule d'électrodéposition. La matière de la cellule est en téflon (1). Un support (2) permet de mettre l'électrode de référence. Le support (3), ici en or, de surface de 6.25 cm^2 , est sur le joint en silicone (4) et l'ensemble est posé sur la plaque d'acier (5). Cette plaque est fixée à la surface de la cellule à l'aide des 4 vis en inox (6). L'aimant (7), la tige en platine servant comme une électrode auxiliaire et le fil permettant de faire passer le courant à l'acier et à l'électrode auxiliaire(8). Les fils (9) sont connectés à un potentiostat-galvanostat VoltaLab50	47
Figure 2.7- Vagues de réduction dans un milieu contenant 0.5 mol/L de sulfate de gallium sur le support en or et en nickel en fonction de la concentration en ions chlorures.....	48
Figure 2.8- Vagues de réduction dans un milieu contenant 0.5 mol/L de sulfate de nickel sur le support en or et en nickel en fonction de la concentration en ions chlorures.....	49
Figure 2.9- Schéma de plusieurs couches de matières pour déterminer les densités du flux sur chaque surface	53
Figure 2.10- Détecteur au germanium de haute pureté. 1- cristal de germanium à haute pureté, les points 2 et 3 montrent les positions pour les comptages effectués, respectivement, au contact et à 19 cm. On peut aussi voir le château de plomb qui se trouve autour de notre détecteur	59
Figure 2.11- Courbes d'efficacité pour les géométries g2 (points rouges) et g3 (points bleus)	60
Figure 2.12- Motif composant les empilements irradiés lors des expériences de stacked foils	61
Figure 2.13- Dispositif d'irradiation Nice3. Il s'installe en casemate AX. On distingue sur la figure l'emplacement des cibles, la fin de la ligne faisceau et le château de plomb dans	

lequel la cible chute une fois l'irradiation terminée. Deux ventilateurs permettent un refroidissement des cibles si nécessaire pendant l'irradiation.	61
Figure 3.1- Photos des dépôts sur le support en or et sur le support en nickel. Les photos ont été obtenues avec 2 grossissements, x200 et x700. Ces dépôts ont été réalisés à partir de la solution contenant 0.35 mol/L en sulfate de gallium et 0.175 mol/L en chlorure de nickel	69
Figure 3.2- Les grains, pores et joints de grain pour les dépôts réalisés sur le support en nickel (photo de gauche) et sur le support en or (photo de droite)	70
Figure 3.3- Diffractogramme de dépôts sur le support en or à partir de la solution contenant 0.35 mol/L de gallium et 0.175 mol/L de chlorure de nickel. La courbe rouge a été obtenue avec le dépôt réalisé pendant 1h et la bleue avec celui réalisé pendant 2h. Les pics noirs sont les pics caractéristiques de la phase de Ga_3Ni_2 (fiche ICPDF n°03-065-7366).....	71
Figure 3.4- Photos des dépôts après 1h d'électrodéposition. Le dépôt de la photo de gauche a été réalisé pour une concentration de 0.5 mol/L en chlorure de nickel et sulfate de gallium et celui de la droite pour un électrolyte de concentration 0.21 mol/L de Ga^{3+} et 0.30 mol/L Ni^{2+} correspondant aux caractéristiques de l'électrolyte après 8 heures de dépôt.....	75
Figure 3.5- Évolution de la masse du dépôt de Ga/Ni en fonction de la durée d'électrodéposition sur le support en or	76
Figure 3.6- Électrodéposition de dépôts sur le support en or. La concentration en sulfate de gallium et en chlorure de nickel est 0.5 mol/L. La concentration en sulfate de gallium à 0.079 mol/L et en chlorure de nickel à 0.051 mol/L est ajoutée tous les 2h.....	77
Figure 3.7- Courbes d'ampérométrie de 2h, 4h, 6h et 8h d'électrodéposition. La concentration en sulfate de gallium et en chlorure de nickel est 0.5 mol/L. La concentration en sulfate de gallium à 0.079 mol/L et en chlorure de nickel à 0.051 mol/L est ajoutée tous les 2h.....	78
Figure 3.8- Photo de béchers contenant la solution de sulfate de gallium et de chlorure de nickel. La photo de gauche est la solution initiale et celle de droite de la solution opaque au bout de 6h d'électrodéposition	78
Figure 3.9- Photos de dépôts sur le support en or après 2h, 4h, 6h et 8h d'électrodéposition prises par MEB (JEOL JSM-5800LV). Les photos ont été obtenues avec un grossissement de x5000 et analysés par EDX. Ces dépôts ont été réalisés à partir de la solution contenant 0.5 mol/L de sulfate de gallium et de chlorure de nickel.....	79
Figure 3.10- Photos avec 2 grossissements, x10000 et x20000, avec MEB (JEOL JSM-7600F) du dépôt après 6h d'électrodéposition sur le support en or.....	80
Figure 3.11- Cartographies et analyse par EDX sur la surface du dépôt avec des pores remplis de cubes	81
Figure 3.12- Formation de dendrites après changement d'électrolyte à la concentration de 0.5 mol/L en sulfate de gallium et chlorure de nickel.....	82
Figure 3.13- Courbes d'ampérométrie de la 1 ^{ère} et de la seconde électrodéposition des concentrations en solution à 0.5 mol/L, 0.4 mol/L, 0.3 mol/L et 0.2 mol/L en sulfate de gallium et en chlorure de nickel pour une distance 0.5 cm entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire. Pour la concentration à 0.2 mol/L deux autres distances ont été ajoutées, 0.8 cm et 0.9 cm. La droite rouge indique la limite de la densité du courant pour éviter la formation de dendrites.....	83
Figure 3.14- Allure des courbes d'ampérométrie de la Figure 3.13 jusqu'à 6s de dépôt	84

Figure 3.15- Courbe d'étalonnage de la masse de dépôts en fonction de la durée d'électrodéposition. Le coefficient de détermination de la droite de régression linéaire a été déterminé	84
Figure 3.16- Photos de dépôts par MEB (JEOL JSM-5800LV et JEOL JSM-7600F) pour 2h d'électrodéposition. La concentration dans la solution est 0.2 mol/L en sulfate de gallium et en chlorure de nickel. Les photos ont été obtenues avec 3 grossissements, x700, x5000 et x20000 avant et après les avoir mis au four à 300°C	86
Figure 3.17- Photos de dépôts avec 3 grossissements, x200, x5000 et x20000 par MEB (JEOL JSM-5800LV et JEOL JSM-7600F) pour 6h d'électrodéposition en changeant la solution toutes les 2h. La concentration dans la solution est 0.2 mol/L en sulfate de gallium et en chlorure de nickel.....	87
Figure 3.18- Fusion du dépôt de gallium et nickel à 400°C.....	88
Figure 3.19- Diffractogramme du dépôt sur le support en or après 2h à partir de la solution contenant 0.2 mol/L de sulfate de gallium et de chlorure de nickel.....	89
Figure 3.20- Diffractogramme zoomé de dépôts sur le support en or à partir de la solution contenant 0.2 mol/L de sulfate de gallium et de chlorure de nickel. 5 dépôts ont été réalisés : 2h (courbe rouge), 4h (bleue), 6h (verte), 10h (violette) et 16h (marron) d'électrodéposition avant de les mettre au four. Les pics noirs sont caractéristiques de la phase de Ga_3Ni_2 (fiche ICPDF n°03-065-7366)	90
Figure 3.21- Diffractogramme zoomé du dépôt sur le support en or à partir de la solution contenant 0.2 mol/L de sulfate de gallium et de chlorure de nickel. 4 températures ont été réalisées : 21°C, 100°C, 200°C et 300°C. Les pics noirs sont caractéristiques de la phase de Ga_3Ni_2 (fiche ICPDF n°00-065-7366) et ceux du rouge de la phase Ga_7Ni_3 (fiche ICPDF n°01-073-4714).....	91
Figure 3.22- Quantités de gallium en pourcentage atomique dans les dépôts déposés sur le support en or. La concentration dans la solution est 0.2 mol/L de sulfate de gallium et de chlorure de nickel.....	92
Figure 3.23- Photos d'alliage de Ga_3Ni_2 sur des feuilles d'or de 25 μm et 50 μm . Les photos sont prises en grossissant x200 avec le microscope LEICA M161C.....	94
Figure 3.24- Photos d'alliage de Ga_3Ni_2 sur une feuille d'or de 50 μm après 16h d'électrodéposition. On a à gauche une prise en vue normale et à droite un grossissement x200 avec le microscope LEICA M161C	94
Figure 3.25- Photos de dépôts sur la feuille d'or de 50 μm par MEB (JEOL JSM-7600F) pour 2h d'électrodéposition. La concentration dans la solution est 0.2 mol/L en sulfate gallium et en chlorure de nickel. Les photos ont été obtenues avec 3 grossissements, x700, x5000 et x20000	95
Figure 3.26- Masse de dépôts sur la feuille d'or de 50 μm en fonction de la durée d'électrodéposition. La droite noire avec des points noirs correspond à la courbe de référence de la Figure 3.15.....	96
Figure 3.27- Épaisseur du dépôt sur une feuille d'or de 50 μm en fonction de la durée d'électrodéposition. L'équation de la droite ainsi que le coefficient de détermination de la droite de régression linéaire ont été déterminés	96
Figure 4.1- Navette de la ciblerie portant 2 cibles de RbCl et une de Ga_3Ni_2	101
Figure 4.2- Activités de ^{68}Ga en fonction de l'épaisseur de l'alliage de Ga_3Ni_2 . La courbe bleue correspond à l'activité calculée à partir de la cible contenant du gallium enrichi en 69 tandis que la courbe verte a été calculée à partir du gallium naturel.....	104

Figure 4.3- Schéma des feuilles empilées dans la capsule. L'épaisseur de la capsule est 100 μm et celle d'or est 25 μm ou 50 μm . L'épaisseur de la cible, x , est à déterminer	105
Figure 4.4- Sections efficaces de la réaction nucléaire de $^{69}\text{Ga}(p,2n)^{68}\text{Ge}$ et $^{\text{nat}}\text{Ga}(p,xn)^{68}\text{Ge}$ recommandées par l'IAEA où figurent l'axe de symétrie à 20.5 MeV (trait rouge) et la différence d'énergie d'entrée et de sortie ayant la même valeur de section efficace	106
Figure 4.5- Épaisseur de l'alliage de Ga_3Ni_2 en fonction de l'énergie d'entrée du faisceau de protons	107
Figure 4.6- Estimation de la température surfacique de l'alliage de Ga_3Ni_2 contenant du gallium naturel en fonction de son épaisseur et celle de l'or. Le trait rouge représenté sur la figure est la température limite que l'on s'est fixé (300°C) de manière à être en dessous de la température de fusion de Ga_3Ni_2 (369°C). La courbe en rouge foncée correspond au cas d'un support en or de 25 μm et celle en vert pour un support en or de 50 μm	108
Figure 4.7- Allure de la courbe de la perte d'énergie linéique en fonction de la profondeur de matériaux. Le pic à une profondeur presque maximale est appelé un pic de Bragg	110
Figure 4.8- Perte d'énergie linéique de protons de 23 MeV dans une cible composée de 100 μm de niobium (Nb), 520 μm de Ga_3Ni_2 et 50 μm d'or. Le pic de Bragg se trouve à 3 mm de profondeur dans l'eau de refroidissement	111
Figure 5.1- Extrait de la carte des nucléides de Karlsruhe avec indication des processus de transmutation $^{68}\text{Zn}(p,2p)$, $^{68}\text{Zn}(p,xn)$, $^{68}\text{Zn}(p,2p+6n)$, $^{\text{nat}}\text{Cu}(p,xn)$	119
Figure 5.2- Évaluations de la section efficace de $^{68}\text{Zn}(p,2p)^{67}\text{Cu}$ et de $^{68}\text{Zn}(p,2n)^{67}\text{Ga}$ d'énergie jusqu'à 80 MeV	121
Figure 5.3- Photos du dépôt (d'épaisseur de 10 μm) de zinc sur la feuille d'argent d'épaisseur de 10 μm . La photo de gauche a été prise en vue normale et celle de droite a été grossie 200 fois avec le microscope optique LEICA M161C	123
Figure 5.4- Photo de la cible (gauche) et avec le moniteur (couleur cuivre) posé dessus (droite).....	123
Figure 5.5- Empilement typique des feuilles utilisé lors de nos expériences.....	124
Figure 5.6- Sections efficaces des réactions nucléaires $^{\text{nat}}\text{Ni}(p,x)^{57}\text{Ni}$ et $^{27}\text{Al}(p,x)^{22}\text{Na}$ recommandées par les experts de l'IAEA	126
Figure 5.7- Sections efficaces de la réaction nucléaire de $^{\text{nat}}\text{Cu}(p,x)$ validées par les experts de l'IAEA. Les radionucléides référencés sont ^{54}Co , ^{62}Zn , ^{63}Zn et ^{65}Zn	126
Figure 5.8- Photos de la dissolution du ^{68}Zn dans l'acide nitrique à 5 mol/L (2 ^{ème} feuille de la 8 ^{ème} irradiation). A : cible irradiée dans le bécher ; B : début de la dissolution ; C : après quelques minutes, le dépôt du ^{68}Zn est dissout et ne reste que la feuille support d'Ag qui sera retirée aussitôt	132
Figure 5.9- Photos des différentes étapes de la procédure radiochimique. A : dissolution de la feuille de cuivre naturel avec de l'acide nitrique à 10 mol/L ; B : procédure de filtration ; C : utilisation de la résine pour la séparation de Cu et Ga (la résine prend une couleur légèrement ocre quand les isotopes du cuivre sont adsorbés)	132
Figure 5.10- Section efficace de la réaction nucléaire de production de $^{68}\text{Zn}(p,2p)^{67}\text{Cu}$ mesurée par nos travaux. La courbe bleu correspond a un ajustement par la méthode des splines et utilise les valeurs du Tableau 5.7 et celles de Stoll et al pour les énergies 25-30 MeV et celles de Bonardi et al pour 74-96 MeV. La section efficace recommandée par IAEA (Pade-9) dans la gamme d'énergie 25-80 MeV est présentée en rouge.....	137

Figure 5.11- Évaluation de la section efficace de production de la réaction nucléaire de $^{68}\text{Zn}(p,2p)^{67}\text{Cu}$ et comparaison avec les résultats précédents dans la gamme d'énergie 0-100 MeV.....	138
Figure 5.12- Évaluation de la section efficace de production de la réaction nucléaire de $^{68}\text{Zn}(p,2p)^{67}\text{Cu}$ et comparaison avec les résultats d'expériences et théoriques précédents de la section efficace jusqu'à 450 MeV	138
Figure 5.13- Rendements de production du ^{67}Cu par la réaction nucléaire de $^{68}\text{Zn}(p,2p)^{67}\text{Cu}$ et sections efficaces de production : En rouge les données IAEA (Pade-9), en bleu celles obtenues lors de nos expériences	140
Figure 5.14- Production du ^{67}Cu et énergie de protons pour les courbes en trait mixte correspondent respectivement au calcul IAEA (rouge), au calcul TENDL (marron clair) et à celui issu des données extraites de nos expériences (bleu).....	140

Liste des annexes

Annexe A - Équation de chaleur : généralité	157
Annexe B - Équation de chaleur : méthode par effet « linéaire »	161
Annexe C - Surface du noyau.....	164
Annexe D - Réactions nucléaires de $^{nat}\text{Al}(p,x)^{22,24}\text{Na}$	165
Annexe E - Réactions nucléaires de $^{68}\text{Zn}(p,x)^{66,67}\text{Ga}$	167

Chapitre 1

Production des radionucléides pour la recherche médicale

1 Production des radionucléides pour la recherche médicale

1.1 Médecine nucléaire

La médecine nucléaire est la spécialité médicale qui utilise les radio-isotopes à des fins diagnostiques ou thérapeutiques. La majeure partie de l'activité de la médecine nucléaire est réalisée aujourd'hui avec un nombre réduit de radio-isotopes.

1.1.1 Imagerie médicale

Afin de réaliser une imagerie nucléaire, on injecte au patient une molécule vectrice marquée avec un radio-isotope. La molécule a été choisie pour une cible donnée (cellules, un métabolisme, ...). Elle peut être complémentaire avec d'autres modalités d'imagerie (scanner X, l'IRM,...) qui donnent une information anatomique. De nombreux fabricants proposent même maintenant des appareils permettant de coupler ces 2 types d'imagerie (TEP/scanner X ou TEP/IRM). Le radio-isotope utilisé est lui choisit pour ses propriétés physiques (période radioactive, type du rayonnement, énergie du rayonnement, abondance,...), qui vont permettre d'optimiser le rapport signal sur bruit de fond, et chimique afin de se lier fortement avec le vecteur.

À l'heure actuelle, deux méthodes de scintigraphie sont utilisées suivant le type du rayonnement du radio-isotope:

- La tomoscintigraphie par émission monophotonique, TEMP (ou SPECT en anglais). Elle utilise des atomes émetteurs de simples photons ayant une énergie voisine de 140 keV. Les photons émis sont filtrés par un collimateur, afin de délimiter avec précision la direction d'arrivée, et mesurés dans des scintillateurs. La scintigraphie TEMP est la modalité d'imagerie nucléaire la plus utilisée dans le monde. L'isotope le plus souvent utilisé est le ^{99m}Tc qui décroît par transition isomérique vers l'état fondamental ^{99}Tc en émettant un γ de 140.51 KeV dans 89.6% des cas [1]. Sa période radioactive de 6.01 h [1] est bien adaptée à une utilisation médicale. Un autre intérêt de cet isotope est la possibilité de l'obtenir à partir d'un générateur $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$. Le ^{99}Mo est produit dans les réacteurs de recherche à partir d'une cible fortement enrichie en ^{235}U par fission de ce dernier. Après purification, le ^{99}Mo est adsorbé sur un support. Le support est choisi pour ne pas avoir de bonnes propriétés de retentions pour le fils du ^{99}Mo que l'on peut alors récupérer en laissant passer une solution saline sur le support (élution). La période radioactive du ^{99}Mo étant de 65.94 h [1], avec un tel système, on bénéficie d'une source de ^{99m}Tc pendant une semaine dans les centres hospitaliers.
- La tomographie par émission de positons, TEP. Dans ce cas, on utilise des atomes émetteurs de positrons. Ces positrons, après ralentissement dans la matière, vont

s'annihiler avec des électrons du milieu pour donner naissance à 2 photons de 511 keV émis à 180° l'un de l'autre. En détectant en coïncidence ces paires de photons, on est capable d'obtenir une ligne de réponse puis en croisant les lignes des réponses de reconstruire les différentes sources d'émission. Un des avantages de l'utilisation des positrons est l'existence d'une correction d'atténuation théoriquement exacte en TEP, contrairement à la situation en TEMP ce qui facilite la correction d'atténuation. Le mode de production des émetteurs de positons diffère de celui des isotopes TEMP. En effet, comme ils sont riches en protons, il est plus favorable d'utiliser des accélérateurs de particules pour les produire. L'isotope le plus utilisé pour ce type d'examen est le ^{18}F avec la molécule ^{18}F FDG, fluorodéoxyglucose. Compte tenu de sa période radioactive courte, 109.77 min [1], le ^{18}F est produit à la demande dans des cyclotrons d'énergie inférieure à 18 MeV en utilisant principalement des protons. Ces machines sont appelés accélérateurs biomédicaux et il en existe une quinzaine sur le territoire français pour répondre au besoin du ^{18}F [2] (cf. Figure 1.1).



Figure 1.1- Carte présentant la localisation des différents cyclotrons producteurs de ^{18}F FDG en 2008

L'utilisation du ^{18}F et du ^{18}F FDG présente néanmoins quelques limitations :

- La période radioactive du ^{18}F est courte et mal adaptée à l'utilisation de molécules vectrices de grandes dimensions comme par exemple les anticorps qui ont des temps d'équilibration après injection pouvant atteindre plusieurs heures voire jours ;
- La chimie du ^{18}F est une chimie de covalence et il est parfois délicat de réaliser le couplage entre l'isotope et la molécule vectrice ;

- Le ^{18}F FDG est un analogue du glucose qui va être consommé en grande quantité par les cellules. La plupart des cellules cancéreuses ont un métabolisme plus actif que les cellules saines et on aura ainsi un bon contraste en imagerie. Certains organes comme le cœur ou le cerveau sont gourmands en glucose ce qui induit une fixation forte systématique du FDG sur ces organes. Dans le cas où les cellules cancéreuses ont un métabolisme peu actif, le FDG n'est pas utilisable.

Pour pallier à ces limitations, la communauté travaille à l'utilisation d'autres isotopes dits innovants comme par exemple le ^{82}Rb pour l'imagerie cardiaque ou le ^{68}Ga pour l'imagerie TEP. Ce dernier a une période radioactive, 67.71 min [1], proche de celle du ^{18}F mais des propriétés chimiques permettant une plus grande flexibilité dans le couplage avec les molécules vectrices. Il présente en outre l'avantage de pouvoir être obtenu à l'aide d'un générateur, $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$, ce qui lève une partie des contraintes d'approvisionnement associées à l'utilisation du ^{18}F .

1.1.2 Radiothérapie

La radiothérapie en médecine nucléaire consiste à utiliser les rayonnements issus des radio-isotopes pour éliminer les cellules cancéreuses. On utilise pour cela des émetteurs β^- ou α qui interagissent fortement avec la matière. Dans certains cas, le rayonnement γ issus des radio-isotopes peut aussi être utilisé. Cette technique est complémentaire de la radiothérapie externe qui utilise des faisceaux de photons ou d'électrons pour irradier les cellules à détruire. Suivant le type d'administration, on aura affaire soit à de la curiethérapie soit à de la radiothérapie interne.

1.1.2.1 Curiethérapie

La curiethérapie est une technique de radiothérapie qui utilise des sources radioactives scellées. Les différentes sources sont sous la forme solide et composés d'émetteurs γ ou β^- . Les différentes sources sont placées à l'intérieur (cancer de la prostate, cancer du sein) ou à proximité immédiate de la zone à traiter (cancer du col de l'utérus, cancer de la peau, ...). Le débit de dose et la durée de l'exposition dépendent du type du traitement souhaité.

1.1.2.2 Radiothérapie interne

Dans de nombreux cas, la zone à traiter n'est pas facilement accessible, de nombreux foyers sont à traiter ou encore la maladie est diffusée et les tumeurs de taille microscopique. Pour atteindre les cellules à détruire, on peut avoir recours aux méthodes de radiothérapie interne. Cela consiste en l'injection systémique des radio-isotopes dans le patient. Certains isotopes ont une affinité pour les organes cibles, c'est le cas par exemple de l'iode avec la thyroïde. On utilise ainsi directement de ^{131}I pour traiter les cancers de la thyroïde. Dans la plupart des cas, on doit coupler l'isotope à un vecteur par l'intermédiaire d'un ligand. Comme pour l'imagerie, le vecteur peut être une molécule, un peptide ou un anticorps. Quand on utilise un peptide, on dit que l'on fait de la radio-peptide thérapie (par exemple utilisation du lutétium couplé à l'octreotate dans le cas des cancers carcinoïdes de l'intestin [3]). Quand on utilise des anticorps, on parle de radio-immunothérapie (par exemple l'utilisation du ^{90}Y pour marquer le ZEVALIN dans le cas des lymphomes non-hodgkiniens [4]).

On utilise pour la thérapie des émetteurs soit β^- soit α qui interagissent fortement avec la matière. L'utilisation d'un type d'émetteur ou l'autre va dépendre des caractéristiques des tumeurs à traiter. Les particules alphas, du fait de leur charge (+2) et de leur masse (4 nucléons), déposent une grande quantité d'énergie (≈ 5 MeV) sur une courte distance ($<100\mu\text{m}$). On atteint alors des transferts linéique d'énergie important (TEL ≈ 80 keV/ μm). Elles seront bien adaptées dans les cas de cellules disséminées ou de petits clusters de cellules. En revanche dans le cas où les amas de cellules dépassent les $100\mu\text{m}$, il ne sera pas possible d'atteindre efficacement toutes les cellules à détruire et l'utilisation des β^- sera préférable. En effet, on peut alors avoir des électrons avec des parcours de l'ordre du millimètre. Malgré le TEL plus faible des électrons (TEL ≈ 0.2 keV/ μm), on peut tirer parti de la balistique associée et, grâce à la méthode du feu croisé, obtenir des dépôts d'énergie suffisant pour détruire les cellules cancéreuses. Sur la Figure 1.2, on a illustré la différence de parcours entre ces 2 types de particules chargées utilisés en radiothérapie interne.

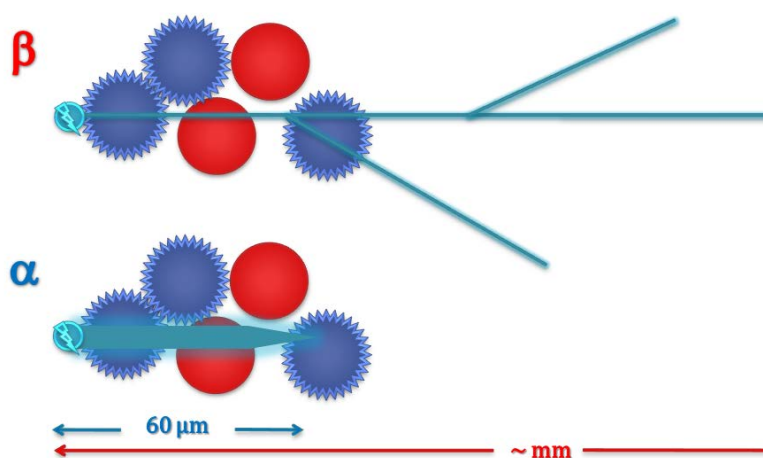


Figure 1.2- Représentation des parcours moyens, à l'échelle cellulaire, des deux modes de décroissance utilisés en radiothérapie interne. La taille moyenne d'une cellule saine, en rouge, ou pathologique, en bleu, est d'une vingtaine de microns.

Le Zévalin marqué avec ^{90}Y est un produit de radiothérapie interne β^- utilisé en routine [4]. D'autres produits existent comme Bexxar aux USA qui utilise ^{131}I [5] ou le lutathera [3] qui est en phase clinique III en Europe et qui utilise du ^{177}Lu . Pour les émetteurs α , un seul produit est actuellement sur le marché, le xofigo qui utilise du ^{223}Ra [6] mais de nombreux espoirs existent sur les émetteurs alpha comme ^{225}Ac [7], ^{212}Pb [8] ou ^{211}At [9].

1.1.3 Médecine personnalisée

Depuis quelques années, dans le cadre du concept de théranostique et de la médecine personnalisée, il y a un intérêt pour de nouveaux isotopes radioactifs afin de coupler l'imagerie et la thérapie.

Avec l'utilisation de l'imagerie phénotypique, on cible un phénotype spécifique permettant de mieux sélectionner les patients et la réponse potentielle de celui-ci aux traitements dont on

dispose. On peut aussi adapter la dose du traitement pour une meilleure efficacité. Pour arriver à cela, l'utilisation de paires d'isotopes d'un même élément permet d'utiliser le même vecteur biologique et d'attacher le radio-isotope avec le même ligand pour faire l'imagerie puis ensuite la thérapie. Dans ce cadre, le GIP Arronax [10] [9] et les équipes de recherche associées projettent de rendre disponible la paire $^{64}\text{Cu}/^{67}\text{Cu}$. La production de ^{64}Cu est opérationnelle sur Arronax depuis mi-2013 pour les études sur l'imagerie [11].

1.2 Cyclotron ARRONAX

ARRONAX, pour Accélérateur pour la Recherche en Radiochimie et Oncologie à Nantes Atlantique [10], est un accélérateur de particules de type cyclotron. Il est installé à Saint-Herblain, en périphérie de Nantes, sur le campus du CHU René et Guillaume Laënnec et de l'institut de cancérologie de l'ouest, ICO. Ce cyclotron est opérationnel depuis décembre 2010 et est exploité par un Groupement d'Intérêt Public, GIP. Les membres du GIP sont le CNRS (au travers de l'IN2P3), l'Inserm, l'Université de Nantes, l'Ecole des Mines de Nantes (EMN), le CHU de Nantes, le Centre de Cancérologie de l'Ouest (ICO), le Ministère de la recherche et de l'Enseignement supérieur et le Conseil régional des Pays de la Loire. Ce cyclotron est un prototype du type C70 réalisé par la société IBA [12]. C'est un accélérateur capable d'accélérer plusieurs types de particules (protons, deutérons et particules α), à haute énergie (jusqu'à 70 MeV) et à haute intensité (jusqu'à 350 μA par faisceau pour les protons). On a aussi la possibilité d'extraire 2 faisceaux de protons ou de deutérons simultanément ce que l'on appelle le mode « dual beam ». De part ses caractéristiques, cela en fait un cyclotron biomédical unique.

Suivant le type de particules que l'on souhaite utiliser, on doit accélérer des particules positives ou négatives. Ainsi pour les faisceaux de protons et de deutérons, on accélère des particules négatives (H^- ou D^-) issus d'une source d'ion de type *multiscup*. Pour les particules alpha, on doit utiliser des particules chargées positivement qui seront obtenus à partir d'une source ECR. Avec cette source il est aussi possible d'accélérer des molécules HH^+ ce qui permet d'avoir un autre moyen d'obtenir des protons. La Figure 1.3 présente une vue du cyclotron dans sa casemate. On peut voir sur le dessus de la culasse les 2 bancs de sources qui permettent d'obtenir les particules chargées qui seront ensuite accélérées.



Figure 1.3- Photographie du cyclotron C70 ARRONAX dans sa casemate

Une fois injectées dans le cyclotron, les particules sont progressivement accélérées jusqu'à l'énergie souhaitée. Il faut alors extraire le faisceau. Pour les particules chargées négativement, cela est réalisé à l'aide d'une feuille de carbone (stripper). Cette feuille va éplucher les ions accélérés et en changer le signe. Le champ magnétique présent dans le cyclotron agit alors pour faire sortir les particules. Avec ces feuilles que l'on place à différent rayon, on peut accéder à différentes énergies : on a ainsi la possibilité d'obtenir des faisceaux d'énergie variable entre 30 MeV et 70 MeV pour les faisceaux de protons et entre 15 MeV et 35 MeV pour les deutérons. Dans le cas des particules chargées positivement, le cyclotron ARRONAX est équipé d'un défecteur électrostatique placé en périphérie. Les particules sont donc obligées d'atteindre la périphérie et donc l'énergie maximum pour être extraites ce qui explique que l'on a accès uniquement à une énergie fixe pour les particules α et HH^+ . De plus, on a un seul dispositif de déflexion dans la machine ce qui ne permet d'extraire les particules α que d'un côté de l'installation. Le Tableau 1.1 présente les caractéristiques des faisceaux qui sont disponibles sur ARRONAX [10] [13].

Faisceau	Particules accélérées	Particules extraites	Énergie [MeV]	Intensité maximale [μ Ae]
Proton	H^-	H^+	30 - 70	2x375
	HH^+	HH^+	34	50
Deutéron	D^-	D^+	15 - 35	50
α	He^{2+}	He^{2+}	68	70

Tableau 1.1- Principales caractéristiques des faisceaux disponibles auprès d'ARRONAX

Une fois extraits, les faisceaux sont envoyés dans une des 6 casemates expérimentales (voir Figure 1.4). Le cyclotron ARRONAX est placé au centre de cet ensemble de casemates : A1, A2, AX, P1, P2 et P3. Chaque sortie de la machine est connectée à 3 casemates soit A1, A2 et

AX soit P1, P2 et P3. Du côté A, on peut envoyer tous les types de particules accélérées dans l'installation tandis que du côté P, on aura uniquement des deutons et des protons.

Les 4 casemates, A1, A2, P2 et P3, sont dédiées à la production d'isotopes radioactifs innovants pour les applications médicales. Elles sont équipées de stations d'irradiation haut courant et permettent des irradiations en toute sécurité. Les stations d'irradiation sont reliées par un système pneumatique aux cellules blindées dans lesquels s'effectuent les traitements chimiques d'extraction et de purification des éléments radioactifs d'intérêt. La casemate P1 est utilisée pour mettre en place un activateur neutronique développé dans le cadre d'une collaboration avec la société Advanced Accelerator Applications (projets TheraneaN et TheraneaM). Il s'agit de pouvoir activer des microparticules avec les neutrons secondaires créés par un faisceau de proton de haute intensité (350 μ A) et de haute énergie (70 MeV) interagissant sur une cible adéquate. Ce dispositif a été validé en mars 2013. La casemate AX est utilisée pour faire les expériences de physique (mesure de sections efficaces, de PIXE,...), de radiolyse et de radiobiologie. Elle possède 3 lignes de faisceau dont l'une est verticale. Les faisceaux α peuvent être pulsés avec un temps inter-paquet variable de 330 ns à quelques secondes.

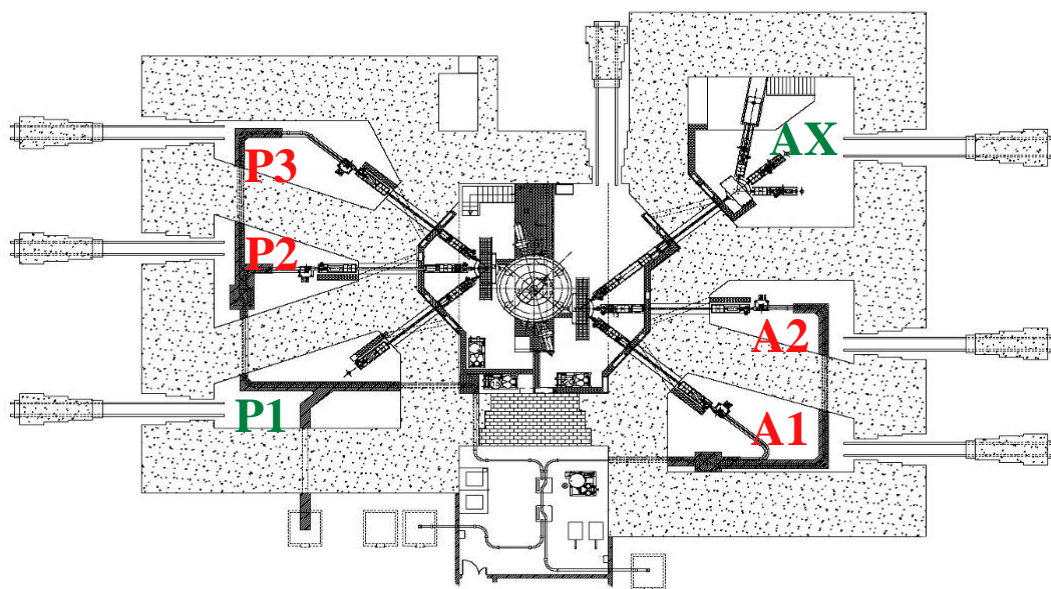


Figure 1.4- Schéma de l'installation ARRONAX. Le cyclotron est au centre de l'installation et les faisceaux extraits peuvent être envoyés dans 6 casemates suivant les applications souhaitées

À ARRONAX, un comité scientifique a établi une liste de priorité sur la production d'isotopes [10] [14] :

- Pour des applications diagnostiques : ^{44}Sc , ^{64}Cu , $^{82}\text{Sr}/^{82}\text{Rb}$ et $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$;
- Pour des applications thérapeutiques : ^{47}Sc , ^{67}Cu et ^{211}At .

Le choix de ces isotopes est lié aux caractéristiques de la machine et aux besoins de la communauté qui souhaite alléger les contraintes d'approvisionnement en utilisant des générateurs ($^{82}\text{Sr}/^{82}\text{Rb}$ et $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$), avoir accès aux paires d'isotopes afin de mettre en place les protocoles de médecine personnalisée ($^{44}\text{Sc}/^{47}\text{Sc}$ et $^{64}\text{Cu}/^{67}\text{Cu}$), explorer de nouvelles modalités d'imagerie comme l'imagerie à 3 photons (^{44}Sc) [15].

1.3 Axes de recherche de cette thèse

Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi, d'une part, d'étudier l'élaboration et l'optimisation de cibles dédiées à la production de radio-isotopes innovants pour la recherche médicale. Il s'agit en particulier d'étudier le moyen de produire le ^{68}Ge utilisé pour charger des générateurs $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$ dont le ^{68}Ga sera utilisé pour l'imagerie TEP, et d'autre part le ^{67}Cu pour la radiothérapie interne vectorisée β^- .

1.3.1 Gallium 68 et sa production

L'isotope ^{68}Ga est utilisé en TEP. Il se désintègre en ^{68}Zn , élément stable, avec un rapport de branchement de 89.14% par émission de positons et de 3.22% par émission de photons à 1077 KeV [1]. Le ^{68}Ga peut être obtenu par décroissance du ^{68}Ge qui a une période radioactive de 270.95 j [1]. Cette décroissance se fait à 100% par capture électronique sans émission de photons. Il est donc possible et intéressant de produire le ^{68}Ge pour fabriquer un générateur $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$ qui permettra d'avoir une source du ^{68}Ga dans les centres hospitaliers pendant une période de temps longue. Le ^{68}Ge peut-être produit à partir d'une cible contenant du gallium naturel ou enrichi en isotope de masse 69.

Les valeurs de sections efficaces de deux réactions nucléaires ont été recommandées par un groupe d'experts réunis sous l'égide de l'Agence Internationale de l'Énergie Atomique, IAEA: $^{69}\text{Ga}(p,2n)^{68}\text{Ge}$ ou $^{\text{nat}}\text{Ga}(p,xn)^{68}\text{Ge}$ [16]. Leurs sections efficaces sont représentées sur la Figure 1.5.

La section efficace atteint sa valeur maximum autour de 20 MeV avec environ 550 mb et 330 mb pour la réaction nucléaire respectivement du ^{69}Ga et du $^{\text{nat}}\text{Ga}$. Le rapport entre ces deux valeurs est de 60% ce qui correspond à l'abondance naturelle de l'isotope 69 dans le gallium naturel qui est 60.108% [1]. Un deuxième pic est observé sur la Figure 1.5 pour une énergie de protons d'environ 44 MeV pour la cible du gallium naturel. Ce pic correspond à la contribution du ^{71}Ga qui est aussi présent dans le gallium naturel à hauteur de 39.892% [1].

Utiliser comme cible le gallium enrichi en isotope de masse 69 est la voie la plus intéressante mais son coût est très élevé : 5.6 euros par mg (soit 56000 euros pour 10 g de gallium enrichi en 69) par opposition au gallium naturel qui revient à 284 euros pour 10 g de gallium avec une pureté (99.999%). Il faudra faire à un moment le choix du gallium utilisé et trouver le meilleur compromis entre le prix de revient de la cible et le rendement de production du ^{68}Ge . Il faut aussi faire intervenir comme élément de choix la présence d'impuretés additionnelles non voulues provenant des réactions sur le ^{71}Ga dans le cas d'une cible en $^{\text{nat}}\text{Ga}$.

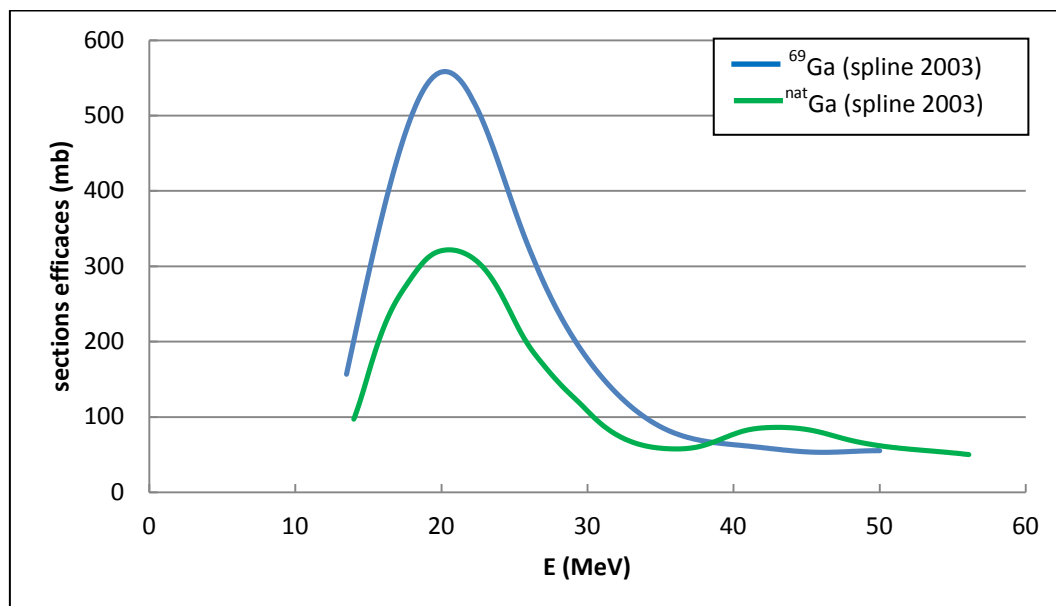


Figure 1.5- Sections efficaces de la réaction nucléaire de $^{69}\text{Ga}(p,2n)^{68}\text{Ge}$ et $^{\text{nat}}\text{Ga}(p,xn)^{68}\text{Ge}$ recommandées par IAEA

1.3.1.1 Difficultés rencontrées pour produire l'isotope du ^{68}Ga

Compte tenu de la longue période radioactive du ^{68}Ge , il est nécessaire d'irradier les cibles à haute intensité pendant des temps longs. Les courants faisceaux utilisés par les différents producteurs sont élevés [17]. Dans ces conditions, les cibles doivent respecter des critères de qualité très stricts (uniformité, adhérence au support, isolement dans un container, ...) de manière à éviter la présence de points chauds et à favoriser les échanges de chaleur.

Plusieurs formes chimiques sont disponibles pour réaliser les cibles contenant du gallium en vue de produire le ^{68}Ge . Pour choisir la forme chimique de la cible la plus adaptée, il faut tenir compte du moyen de fabriquer la cible mais aussi des propriétés thermiques telles que le point de fusion, le point d'ébullition et les coefficients de transfert de chaleur des matériaux de la cible et des systèmes de refroidissement. D'autres critères comme le pouvoir corrosif et la résistance aux radiations sont aussi à prendre en compte. Dans le cas du gallium, 3 formes chimiques peuvent être utilisées : l'oxyde de gallium, le gallium métallique, et les alliages de gallium avec un autre métal.

1.3.1.1.1 Cible d'oxyde de gallium

L'oxyde de gallium a une température de fusion élevée, 1900°C, mais une conductivité thermique faible rendant l'irradiation aux hautes intensités difficiles (dilatation, fusion de la cible, ...) [17]. Nous avons donc choisi de ne pas utiliser cette forme chimique du gallium.

1.3.1.1.2 Cible du gallium métallique

La température de fusion du gallium métallique est de 29.7°C [18] et il se retrouvera sous forme liquide sous irradiation. Il est donc nécessaire de le confiner dans un container. De plus, sous sa forme liquide, le gallium est extrêmement corrosif et il est indispensable de choisir correctement le matériau du container. Le niobium, Nb, est choisi dans la grande majorité des cas. Malgré cela, il arrive fréquemment une détérioration de la cible [17] [19] [20] [21] [22]. Ainsi, le laboratoire LANL, aux USA, a rapporté de nombreux cas de rupture de la capsule de Nb qui ont obligé à arrêter le tir et à changer la cible qui était devenue inutilisable [19]. Nous avons donc choisi de ne pas utiliser cette forme chimique du gallium.

1.3.1.1.3 Cible d'alliage métallique à base de gallium

En utilisant un alliage du gallium avec un autre métal, il est possible d'augmenter la température de fusion et ainsi d'éviter la fusion du gallium et la corrosion qu'il engendre pendant le tir de protons. Nous avons choisi d'explorer cette voie pour la réalisation de nos cibles. Le choix du métal à utiliser est étudié dans le chapitre 2 et la réalisation des cibles par dépôts électrolytiques est présentée dans le chapitre 3. Enfin dans le chapitre 4 nous avons étudié le comportement thermique de nos dépôts sous irradiation et définie les conditions d'irradiation potentielles de nos dépôts.

1.3.2 Le cuivre 67 et sa production

1.3.2.1 Utilisation pour la thérapie

Le ^{67}Cu est un noyau émetteur β^- présentant des caractéristiques radio-physiques et biologiques favorables pour une utilisation en radiothérapie interne. Sa période radioactive est 61.83 h et l'énergie maximale des particules de β^- est 0.6 MeV. Elle est accompagnée par une émission de radiations γ de 91 keV (7%), 93 keV (16%) et 184.6 keV (48.7%) [1].

La production industrielle de cet isotope a été, jusqu'à maintenant, limitée par le faible nombre d'accélérateurs de haute énergie (>40 MeV) [23] et haute intensité (quelques centaines de microampères) qui sont indispensables pour la production des fortes activités nécessaires pour les études cliniques. Le cyclotron ARRONAX pourra produire ces fortes activités.

Pour produire le ^{67}Cu , deux réactions nucléaires ont été identifiées, utilisées et recommandées par les experts de l'IAEA [24]. Il s'agit de la réaction $^{68}\text{Zn}(p,2p)^{67}\text{Cu}$ et de la réaction $^{70}\text{Zn}(p,\alpha)^{67}\text{Cu}$. Les sections efficaces associées à ces 2 processus sont présentées sur la Figure 1.6 et la Figure 1.7.

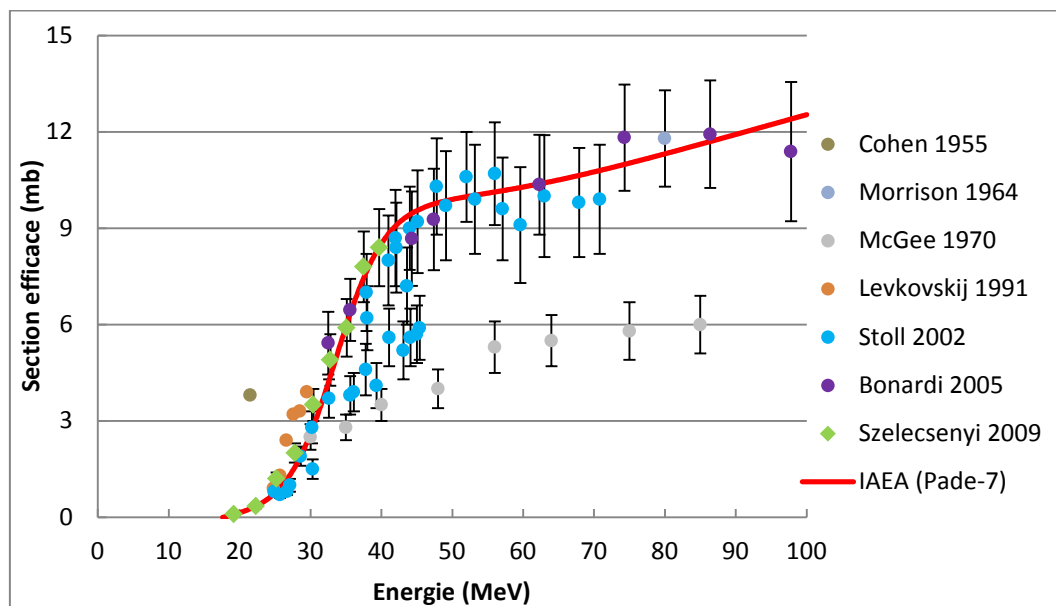


Figure 1.6- Sections efficaces de production $^{68}\text{Zn}(p,2p)^{67}\text{Cu}$

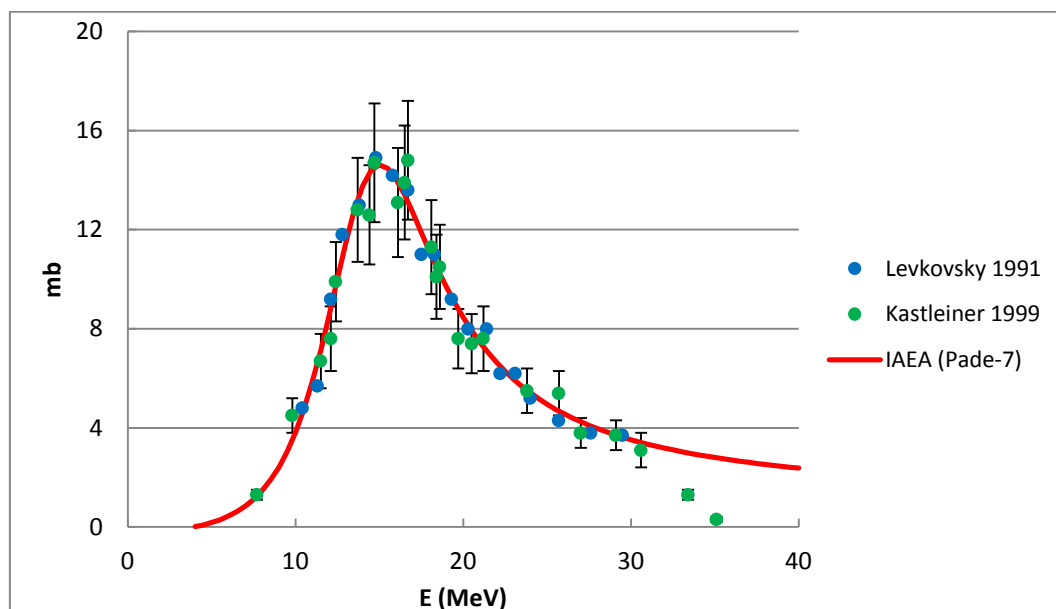


Figure 1.7- Sections efficaces de production $^{70}\text{Zn}(p,\alpha)^{67}\text{Cu}$

Dans les deux cas, on obtient des valeurs de sections efficaces qui sont faibles, de l'ordre d'une dizaine de mb. Cela imposera de travailler à haute intensité. La section efficace associée à la réaction nucléaire $^{70}\text{Zn}(p,\alpha)^{67}\text{Cu}$ est piquée tandis que celle associée à la réaction $^{68}\text{Zn}(p,2p)^{67}\text{Cu}$ présente un plateau au-delà de 40 MeV. On pourra donc, si on est capable de réaliser des cibles suffisamment épaisses, bénéficier pleinement de l'effet d'intégration de la section efficace sur l'épaisseur. La deuxième voie de production est donc plus favorable que la première. Un autre point limite, pour la voie (p, α), est l'abondance isotopique naturelle des isotopes de Zn. En effet, le ^{68}Zn est présent à 18.75%, tandis que le ^{70}Zn à une abondance naturelle de 0.65% [1]. Pour limiter les impuretés radioactives qui seront coproduites et

maximiser la production, on doit utiliser une cible enrichie. L'utilisation du ^{68}Zn sera donc plus intéressante.

Nous avons donc choisi d'explorer la voie de production (p,2p) à partir du ^{68}Zn . En effet on pourra bénéficier pleinement du faisceau de 70 MeV disponible sur ARRONAX.

Afin de déterminer les conditions d'irradiation optimales, on doit utiliser les sections efficaces de production associées à la réaction choisie. Lorsque l'on regarde les données collectées sur la réaction $^{68}\text{Zn}(p,2p)^{67}\text{Cu}$ (Figure 1.6) on constate de fortes disparités sur les valeurs mesurées. Les expériences de T.McGee et al. [25] sont en dessous des autres valeurs sur toute la plage d'énergie (en moyenne il y a une différence de 50% par rapport à tous les autres auteurs). Dans la plage d'énergie s'étalant de 20 MeV à 35 MeV, les données présentées par N.Levkovskij et al. [26] T.Stoll et al. [27] et F.Szelecsenyi et al. [28] sont en accord. Les sections efficaces de Levkovskij et al. ont été normalisées par un facteur de 0.8 par les experts de l'IAEA. Ce coefficient est lié aux sections efficaces de référence utilisées dans l'étude de Levkovskij et al., $^{nat}\text{Mo}(p,x)^{96}\text{Tc}$ [29], qui étaient erronées et amenait un écart systématique que l'on retrouve dans d'autres séries de données du même auteur. La seule valeur mesurée par Cohen et al. [30] se trouve éloignée des autres points et doit être exclue. Les valeurs de T.Stoll et al. montrent une grande dispersion. Elles sont plus faibles que celles de M.Bonardi et al. [31] et F.Szelecsenyi et al. [28] entre 35 MeV et 45 MeV. Aux énergies supérieures de 45 MeV, les valeurs de M.Bonardi et al. et T.Stoll et al. sont proches et convergent vers le point de Morrison et al. (Figure 1.6) [32]. Lors de leur ajustement, les experts de l'IAEA ont décidé d'exclure les points de Cohen et al. et T.Mcgee et al. ainsi que les points de T.Stoll et al [24]. Cela leur a permis de déterminer une courbe de référence représentée sur la Figure 1.6 par l'ajustement nommé Pade-7. L'absence d'explication sur le rejet d'une partie des données de T.Stoll et al. ne nous satisfait pas et nous avons souhaité refaire une série de mesures de sections efficaces de production pour cette réaction. Les expériences et résultats que nous avons obtenus sont détaillés dans le chapitre 5 avec les conséquences associées sur les rendements de production.

Chapitre 2

Méthodologie pour la détermination des paramètres d'électrodéposition, thermiques et la mesure des sections efficaces

2 Méthodologie pour la détermination des paramètres d'électrodéposition, thermiques et la mesure des sections efficaces

Cette deuxième partie de la thèse, est consacrée aux études préalables pour l'élaboration de la cible (2.1), aux méthodes utilisées pour la détermination de la température de la cible sous faisceau de protons (2.2) et à la réalisation des mesures de sections efficaces de production $^{68}\text{Zn}(p,2p)^{67}\text{Cu}$ (2.3).

2.1 Outils de la ciblerie

Le gallium fond dès 29.8 °C à pression atmosphérique comme on peut le voir à la figure 2.1 [18]. À cette température, il faut l'encapsuler pour l'irradier par un faisceau de protons. Or, il est corrosif et possède un coefficient de dilatation élevé, la capsule peut donc se rompre sous irradiation [19]. D'où l'idée de former des alliages à base de gallium qui restent sous forme solide à plus hautes températures. Notre choix s'est porté sur l'alliage de Ga/Ni déjà testé pour la ciblerie de production du ^{68}Ga [17] [21] [33]. La phase des alliages doit être connue ainsi que ses propriétés, ce qui n'a pas été fait précédemment.

Ce paragraphe porte sur deux thèmes, d'abord sur le diagramme de phase (2.1.1) et puis sur l'obtention de cibles par électrodéposition (2.1.2).

2.1.1 Diagramme de phase de l'alliage de gallium et nickel

2.1.1.1 Définition

Un diagramme de phases est une représentation graphique utilisée en thermodynamique représentant les états physiques d'un système (corps pur ou mélange de corps purs) en fonction de variables choisies pour faciliter la compréhension des phénomènes étudiés [34]. Dans notre situation, seul l'état physique en fonction de la température à pression atmosphérique nous intéresse. Le système étudié est constitué de deux corps qui sont des métaux (alliage à base de gallium) et le diagramme qu'on va obtenir est un diagramme binaire. Le système peut être sous plusieurs formes :

- Entièrement solide, chaque corps cristallisant séparément ;
- Entièrement solide, les deux corps étant parfaitement mélangés sous la forme d'une solution solide ou d'un composé défini ;
- Mélange solide/liquide ;

- Entièrement liquide, sous la forme de deux liquides non miscibles (biphasique), ou d'un seul liquide parfaitement homogène (une seule phase).

L'alliage étudié doit rester solide sous irradiation pour ne pas endommager la capsule. Le diagramme de phase permet de choisir des phases qui possèdent une température de fusion suffisamment élevée pour garantir cet état.

2.1.1.2 Les phases de l'alliage d'intérêt vis-à-vis de la ciblerie

Le diagramme de phase Ga/Ni [18] de la Figure 2.1 montre les températures de fusion de composés définis de Ga_4Ni_3 et Ga_5Ni respectivement à 950°C et entre 100°C et 108°C, et les deux phases Ga_3Ni_2 et Ga_7Ni_3 à 369°C. Les proportions atomiques de ces 4 phases sont données dans le Tableau 2.1. La phase de Ga_5Ni correspond à une proportion atomique du gallium à 83.3%, celle de Ga_7Ni_3 entre 70% et 71%, celle de Ga_3Ni_2 à 60% et celle de Ga_4Ni_3 entre 56.6% à 57.6%.

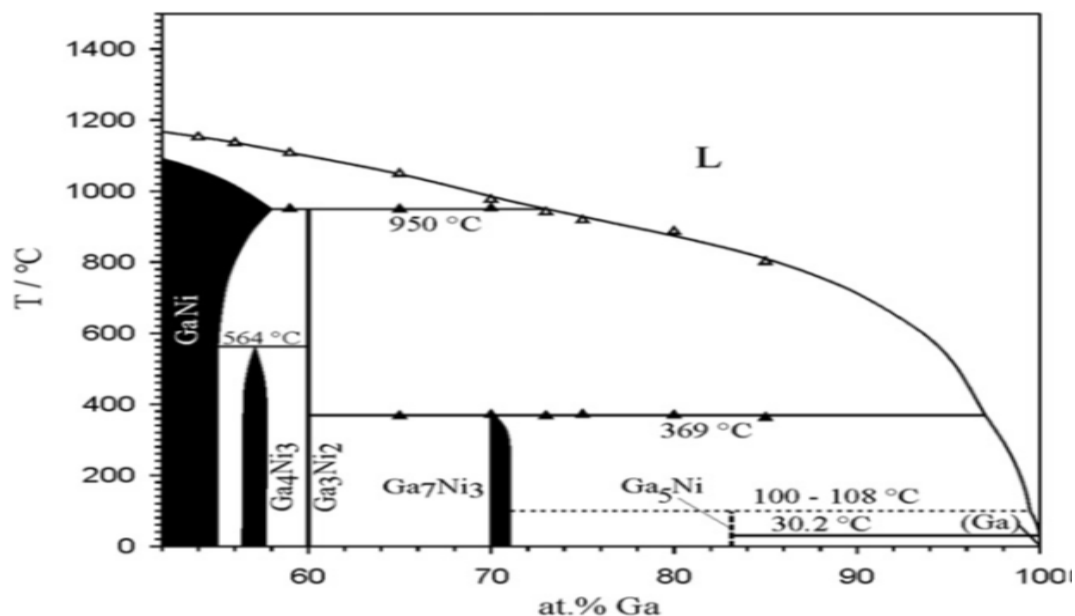


Figure 2.1- Diagramme de phase Ga/Ni

Phase	Composition en pourcentage atomique de Ga [%at]	Température de fusion [°C]
Ga_4Ni_3	56.6 – 57.6	950
Ga_3Ni_2	60	369
Ga_7Ni_3	70 – 71	369
Ga_5Ni	83.3	30.2

Tableau 2.1- Températures de fusion et compositions atomiques en pourcentage d'atomes de gallium des 4 phases de gallium et nickel : Ga_4Ni_3 , Ga_3Ni_2 , Ga_7Ni_3 et Ga_5Ni

La température de fusion du composé défini de Ga_5Ni est similaire à celle du gallium et se situe à $30.2^{\circ}C$, cet alliage ne peut donc pas être utilisé. À cette température, il va y avoir une fusion pendant l'irradiation.

Pour les 3 autres phases, la température de fusion se situe au-delà de $369^{\circ}C$. Cette température peut convenir pour les irradiations tout en évitant une fusion partielle de la cible. Parmi celles-ci, les phases de Ga_4Ni_3 et Ga_7Ni_3 , contrairement à la phase de Ga_3Ni_2 , possède une plage de stabilité en proportion atomique de 1%. Cette plage de stabilité est intéressante. Du point de vue du rendement de production, avoir une proportion en gallium la plus importante possible permet d'optimiser les productions. Ainsi, la phase Ga_7Ni_3 possède une proportion en gallium plus importante par rapport à la phase Ga_3Ni_2 et Ga_4Ni_3 . L'objet de notre étude est donc de produire l'une de ces 3 phases.

2.1.2 Obtention de cibles par électrodéposition

Afin d'obtenir les phases que l'on souhaite pour la ciblerie du ^{68}Ge , la technique de l'électrodéposition a été choisie. La première étape d'une électrodéposition consiste à définir l'électrolyte et nécessite d'étudier les propriétés physico-chimiques des cations métalliques en solution, notamment définir la forme chimique des espèces en fonction du potentiel électrique appliqué et du pH. Les diagrammes de Pourbaix permettent de donner ces informations. Dans un second temps, des études par voltampérométrie ont été menées afin de déterminer les valeurs de tension de polarisation à appliquer aux électrodes permettant de réduire simultanément les cations de gallium et nickel en fonction du support et du milieu. Ces deux étapes sont abordées en détail dans les paragraphes ci-dessous.

2.1.2.1 Principe de l'électrodéposition d'un métal

L'électrodéposition d'un métal implique la réduction d'ions d'une solution sur un substrat conducteur. Dans le cas d'un système électrochimique simple, une électrode d'un métal M est plongée dans une solution d'un de ses sels M^{n+} . Il s'établit un équilibre dû à un transfert d'électrons à l'interface métal/solution. Si on considère le couple Ga^{3+}/Ga , cela donne:



L'électrode prend un potentiel E_{eq} défini par l'équation de Nernst qui dépend du potentiel normal d'oxydoréduction du couple Ga^{3+}/Ga et de l'activité des espèces Ga^{3+} dans la solution. Le potentiel d'équilibre E_{eq} de la solution est alors défini et calculable par la loi de Nernst [34] [35] [36]:

$$E_{eq} = E_0^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ga^{3+}}}{a_{Ga}} \quad (2.2)$$

Avec E_0^0 constante appelée potentiel normal vrai (thermodynamique) caractéristique du système électrochimique considéré ;

F constante de Faraday ;

n nombre d'électrons ;

R constante des gaz parfaits ;

T température absolue ;

$a_{Ga^{3+}}$ et a_{Ga} activités des espèces oxydantes et réductrices en solution¹.

La réduction du gallium nécessite l'application d'un surpotentiel (ou surtension) à la cathode noté η [34] [35] [36]. Au cours d'une réaction d'électrodéposition, on observe un courant I pour un potentiel, dit « potentiel de dépôt » E_d , inférieur au potentiel d'équilibre :

$$E_d(I) = E_{eq} + \eta \quad (2.3)$$

L'électrodéposition d'un métal est un phénomène complexe composé d'une succession d'étapes élémentaires en série, dont la plus lente détermine la vitesse globale du processus. Les processus d'électrodéposition comprennent les étapes suivantes [35]:

- transport des réactifs vers l'interface métal/solution ;
- désolvatation ou décomplexation de l'ion métallique ;
- réduction de l'ion métallique par transfert électronique en une ou plusieurs étapes ;
- germination et incorporation de l'atome dans le réseau cristallin de la cathode.

La surtension η comprend ainsi différentes contributions correspondant à chacune de ces étapes [35]:

- η_d , surtension de transfert de matière, traduisant l'apport de l'ion hydraté du sein de la solution jusqu'à l'électrode selon trois modes :
 - migration, liée à l'existence de gradient de potentiel dans l'électrolyte ;
 - convection naturelle ou forcée ;
 - diffusion sous l'effet des gradients de concentration au voisinage de l'électrode ;
- η_{tc} , surtension de transfert de charge, traduisant le transfert des porteurs de charges (ions ou électrons) à travers l'interface (double couche). Ce processus est la seule réaction partielle directement affectée par le potentiel ;
- η_r , surtension de réaction, lorsque des réactions chimiques peuvent être impliquées dans le processus global ;
- η_k , surtension de cristallisation, liée aux processus d'intégration de l'ion déchargé au réseau cristallin de l'électrode.

¹ $a = \gamma C_i$ avec γ le coefficient d'activité de l'espèce, C_i sa concentration dans la solution. Ici, la solution est diluée donc $\gamma \rightarrow 1$, $a \approx C_i$

2.1.2.2 Approche électrochimique : expression mathématique de la densité du courant à la cathode

L'étape du transfert de charge est décrite par l'équation de Butler-Volmer [34] [35] [36] :

$$j = j_0 \left(e^{\left(-\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right)} - e^{\left(\frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta\right)} \right) \quad (2.4)$$

j : densité du courant [mA/cm^2] ;

α : coefficient du transfert de charge ;

F : constante de Faraday ;

n : nombre d'électrons échangés ;

T : Température de la solution [$^\circ\text{C}$] ;

η : surtension [V/ENH^2] ;

j_0 : densité de courant d'échange incluant la constante de vitesse.

Si on tient compte uniquement du processus cathodique majoritaire lors de l'électrodéposition, cela conduit à l'équation de Tafel :

$$j = |j_0| \left(e^{\left(\frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta\right)} \right) \quad (2.5)$$

La courbe de polarisation schématique, j en fonction de η , d'un dépôt de métal est donnée sur la Figure 2.2 [34] [35] [36] :

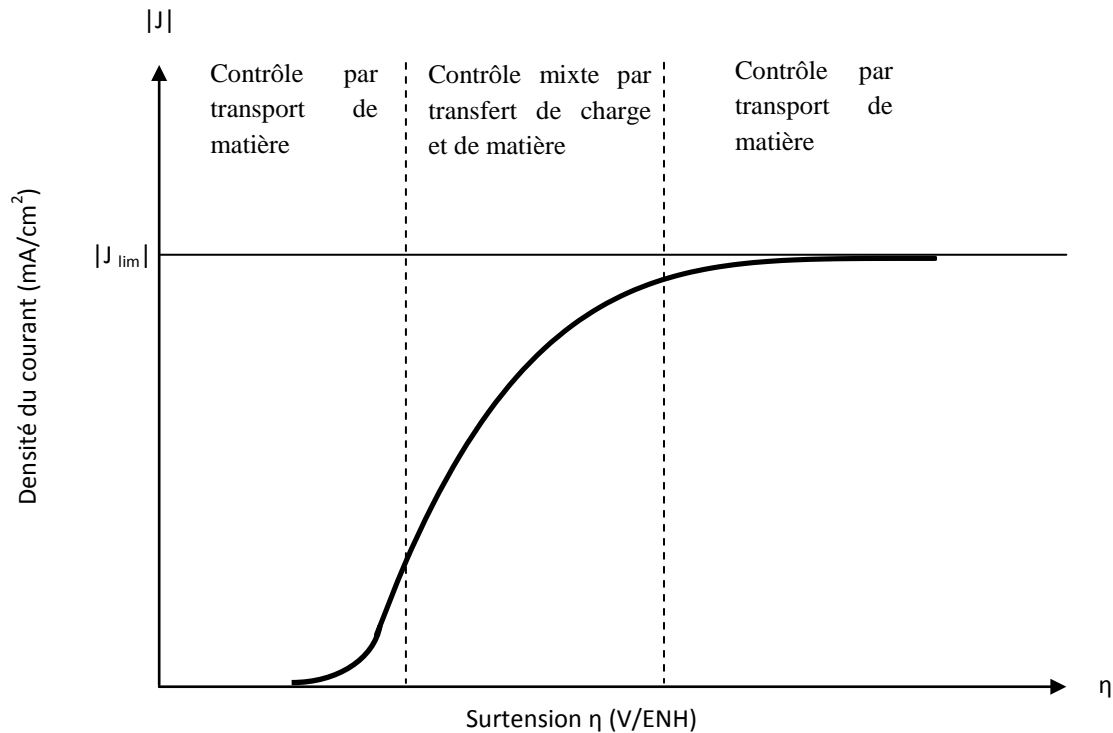


Figure 2.2- Morphologie d'une courbe intensité/potentiel associé à un système irréversible limité par la diffusion

² ENH : électrode normale à hydrogène

Sur la Figure 2.2, lorsque la valeur absolue de la surtension cathodique augmente, la vitesse de la réaction de transfert de charge augmente, la concentration en espèce réductibles à l'électrode diminue puis tend vers zéro, on atteint alors la densité de courant limite dont la valeur est liée à la concentration des espèces en solution. Le transport de matière vers l'électrode joue un rôle essentiel dans les processus d'électrocristallisation puisque le réactif présent à l'interface électrode/électrolyte est continuellement consommé par la réaction du dépôt. Ainsi, la concentration des espèces réductibles à l'interface peut être inférieure à celle du sein de la solution, dans une zone appelée couche de diffusion δ , dont l'épaisseur dépend des conditions hydrodynamiques (typiquement de l'ordre de quelques dizaines de micromètres).

Il s'agit maintenant de mieux comprendre les facteurs indispensables à la co-déposition des deux métaux conduisant à l'alliage voulu.

2.1.2.3 Conditions de co-dépositions des métaux

Pour que deux ou plusieurs éléments soient réduits simultanément à la cathode, il est nécessaire qu'ils se trouvent sous des formes ioniques telles qu'ils aient un même potentiel du dépôt E_d lors de l'électrolyse. Ce potentiel dépend du potentiel d'oxydoréduction des éléments.

Les principaux facteurs qui déterminent la possibilité de co-déposer deux ou plusieurs métaux et leur teneur relative dans l'alliage sont [35] :

- le potentiel d'équilibre de chacun des métaux dans l'électrolyte donné ;
- la surtension cathodique du dépôt de chacun des métaux ;
- la concentration relative des ions métalliques dans la solution ;
- la surtension de dégagement d'hydrogène ;
- les conditions du dépôt : température, densité de courant, conditions hydrodynamiques, présence d'additifs, etc.

Pour obtenir un co-dépôt, il est donc indispensable de rapprocher les potentiels de dépôt des métaux, c'est-à-dire [35] :

- rapprocher les potentiels d'équilibre des deux métaux ;
- accroître la surtension du dépôt du métal le plus électropositif ici le nickel : on peut modifier la cinétique du dépôt du nickel en la rendant plus difficile en ayant recours à un agent complexant ;
- diminuer celle du métal le plus négatif, le gallium dans notre cas.

La valeur des potentiels normaux d'oxydoréduction des ions simples, E^0 , donne une indication de la plus ou moins grande facilité de co-déposition de deux éléments. Pour notre cas, $E^\circ(\text{Ga}^{3+}/\text{Ga}) = -0.52 \text{ V/ENH}$ et $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0.25 \text{ V/ENH}$. Il peut être intéressant de rapprocher ces deux potentiels en utilisant un complexant du nickel.

2.1.2.4 Influence des agents complexant

En solution complexe, acide ou basique, les potentiels normaux sont déplacés vers les valeurs négatives. Ce déplacement de potentiel est d'autant plus important que l'effet de complexation est fort (complexes plus stables, concentration du complexant élevée). De plus, les complexants augmentent la surtension du dépôt. Plusieurs types de complexes peuvent être utilisés : les bains acides complexés, les complexes inorganiques alcalins, les complexants organiques. Dans notre cas, l'effet des ions chlorures en milieu acide a été envisagé.

2.1.2.5 Études des espèces métalliques dans l'électrolyte

Il s'agit maintenant de produire l'électrolyte qui permettra de réaliser la co-déposition désirée pour étudier ensuite le potentiel à appliquer pour l'obtention de cet alliage.

2.1.2.5.1 Diagramme de prédominance

2.1.2.5.1.1 Définition

Le diagramme de prédominance est une représentation graphique de la spéciation des espèces chimiques en fonction du milieu chimique. En l'absence d'autre complexant en solution, cette spéciation dépend du pH. Grâce à ce diagramme, la prédiction du domaine d'existence de l'espèce majoritaire d'un élément considéré pour des valeurs de pH données est possible.

Il existe des logiciels capables de prédire les espèces en solution d'un élément donné en fonction de la composition chimique de la solution (par exemple pour un pH donné) et l'un de ces logiciels utilisé ici, Phreeqc [37].

2.1.2.5.1.2 Phreeqc

Phreeqc [37] est un logiciel de calcul géochimique de systèmes tri-phasiques (liquide, solide, gaz) développé par l'USGS (U.S. Geological Survey). C'est un code de calcul dont le programme est écrit sous le langage C et C++. Ce logiciel permet de simuler les réactions chimiques et de réaliser la spéciation. Il est très utilisé en géochimie et permet la modélisation du transport unidimensionnel. Dans notre cas, il permet de prévoir les comportements d'un élément donné dans la solution aqueuse en fonction du pH. C'est avec ce logiciel qu'ont été tracées les courbes du diagramme de prédominance de gallium et nickel dans la solution aqueuse en fonction du pH.

2.1.2.5.1.3 Diagramme de prédominance de gallium et nickel

Afin de simuler les comportements de gallium et nickel en milieu aqueux, leur concentration est fixée à 0.5 mol/L. Les données thermodynamiques des espèces de gallium et nickel sont connues [37] [38] [39] et ont permis de tracer le diagramme de prédominance de gallium et nickel avec Phreeqc (cf. Figure 2.3).

Les cations métalliques du gallium ne sont pas complexés jusqu'à pH = 1, comme le montre la Figure 2.3. Au-delà du pH = 1, le cation Ga^{3+} forme des complexes avec les hydroxydes (OH^-). En effet, la complexation du gallium avec les hydroxydes pour former un précipité, $\text{Ga}(\text{OH})_3$, commence dès pH = 1.5 et devient prédominante au-delà du pH = 2.5. À pH = 3, cette espèce neutre (100%) prédomine devant toutes les autres espèces. Le complexe de

Ga(OH)^{2+} est peu stable et peu présent en solution, il atteint un maximum proche de 10% à $\text{pH} = 2$ et disparaît dès $\text{pH} = 3$.

Contrairement aux propriétés chimiques du gallium dans la solution aqueuse, les cations du nickel ne sont pas complexés dans le domaine de pH allant de 0 à 5.

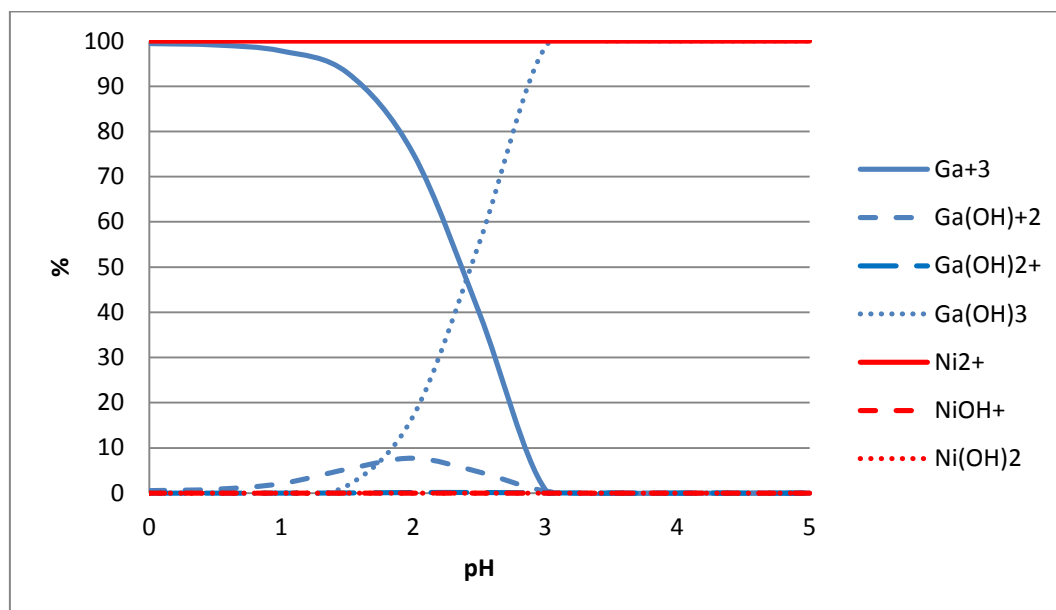


Figure 2.3- Diagramme de prédominance du gallium et du nickel en milieu aqueux de pH allant de 0 à 5 calculé par le logiciel Phreeqc

En conclusion, pour éviter la formation de précipités dans la solution, le pH doit être inférieur à 2.5. Cela a pu être vérifié expérimentalement. Un pH de 2 a donc été choisi pour effectuer l'électrodéposition

2.1.2.5.2 Diagramme de Pourbaix

2.1.2.5.2.1 Définition

Un diagramme de Pourbaix peut être assimilé à une cartographie des différentes formes que peut prendre un élément chimique dans certaines conditions de potentiel et de pH . Un élément chimique peut exister sous différents états d'oxydation au sein de divers édifices atomiques. Avec ce diagramme, il est possible de prévoir quelle sera la forme prédominante de l'élément considéré pour des valeurs de potentiel et pH donnés. En fonction de différents états d'oxydation d'un élément, trois domaines existent: immunité, corrosion et passivation. L'immunité désigne le domaine du métal, la corrosion le domaine des espèces solubles et enfin la passivation le domaine des oxo-hydroxydes. Réduire un ou des cations pour obtenir un dépôt métallique revient à se trouver dans un domaine de l'immunité [34].

Le diagramme de Pourbaix est obtenu à partir de données thermodynamiques établies dans certaines conditions fixées par convention : la température du milieu doit être à 25°C , la

pression totale doit être à 1 bar, les potentiels redox font référence à l'électrode normale à hydrogène et l'activité et la concentration sont égales pour les espèces en solution [34] [40]. Dans le cas où on souhaite modifier ces paramètres, les domaines de prédominances changent. Il faut donc en tenir compte lors de l'exploitation des diagrammes.

2.1.2.5.2.2 Diagramme de Pourbaix de gallium et nickel

La Figure 2.4 et la Figure 2.5 montrent les diagrammes de Pourbaix pour le gallium et le nickel pour des concentrations de 0.5 mol/L en gallium et nickel. L'article de M. Pourbaix [40] n'a pas précisé les concentrations permettant de tracer les diagrammes. Connaissant les données thermodynamiques des réactions électrochimiques de gallium et nickel [37] [38] [39], il est possible de tracer les graphes.

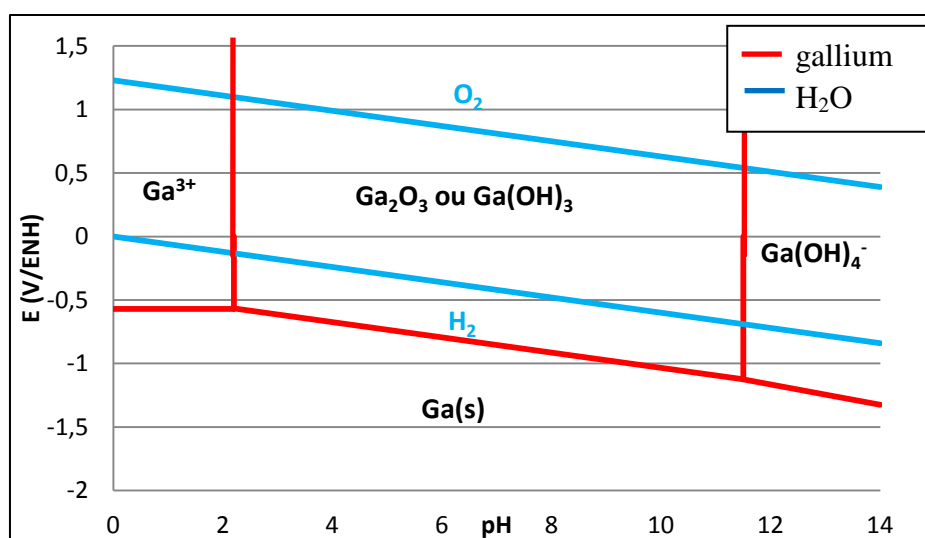


Figure 2.4- Diagramme de Pourbaix de gallium

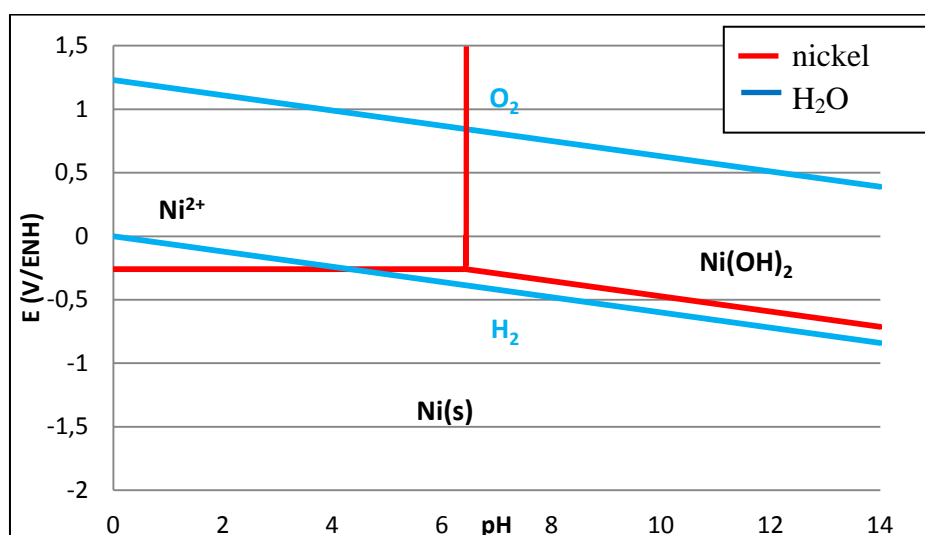


Figure 2.5- Diagramme de Pourbaix de nickel

Les diagrammes de Pourbaix de la Figure 2.4 et la Figure 2.5 sont en accord avec ceux tirés de l'article de M.Pourbaix [40]. Pour un $\text{pH} = 2$ en solution, d'après ces diagrammes, la tension à appliquer aux électrodes doit être inférieure à -0.6 V/ENH pour obtenir la réduction des cations de gallium et à -0.25 V/ENH pour le nickel sous forme solide dans les conditions normales de température et pression. De plus, le cation Ni^{2+} est plus réducteur que le cation Ga^{3+} , ainsi la réduction du nickel est plus favorable que le gallium pour un même potentiel. Or davantage de gallium que de nickel doivent être déposés, la concentration en gallium par rapport à celle en nickel est un paramètre qui peut permettre de compenser [35].

2.1.2.5.3 Conclusion

Après l'étude des diagrammes de prédominance des espèces et de Pourbaix, il est possible d'éviter la formation des précipités notamment de gallium avec les hydroxydes si le pH du milieu est inférieur à 2.5. On choisit $\text{pH} = 2$. Que ce soit pour le nickel ou le gallium en solution aqueuse, les états métalliques non oxydés sont stables dans les conditions normales de température et pression après réduction si la tension est maintenue en-dessous de -0.6 V/ENH .

2.1.2.6 Préparation d'électrolyte

Une solution comprenant des cations de gallium et nickel est préparée à partir du gallium métallique, du sulfate de nickel ou du chlorure de nickel.

2.1.2.6.1.1 Préparation de la solution à partir du gallium métallique

Le gallium métallique utilisé est commercialisé par Sigma-Aldrich, pureté $> 99.99\%$. Il est totalement dissout dans une solution de mélange de deux acides : acides sulfurique et nitrique de concentrations équimolaires de 5 mol/L . L'acide nitrique a pour rôle d'oxyder le gallium et l'acide sulfurique de le complexer. Après la dissolution complète, on évapore à sec la solution à 250°C puis à 350°C . Des poudres de sulfate de gallium sont alors obtenues. Elles sont dissoutes avec de l'acide sulfurique à $\text{pH} = 2$. La solution ainsi obtenue est filtrée pour éliminer d'éventuels cristaux.

2.1.2.6.1.2 Préparation de la solution à partir de sulfate de nickel et chlorure de nickel

Le sulfate de nickel (pureté de 99.99%) et le chlorure de nickel (pureté de 98%) sont achetés chez le fournisseur Sigma-Aldrich. Ils se dissolvent facilement en milieu aqueux.

2.1.2.6.1.3 Détermination de la concentration des solutions par ICP-optique

Afin de déterminer la concentration de la solution obtenue, un dosage à l'ICP-optique est effectué.

L'ICP-optique, ou spectroscopie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence, est présent dans le laboratoire ARRONAX. Cette méthode consiste à mesurer l'émission de lumière par une technique de spectroscopie optique. Les échantillons sont nébulisés et l'aérosol ainsi produit est transporté dans une torche à plasma où se produit l'excitation. Les spectres d'émission caractéristiques sont produits par un plasma à couplage inductif par haute fréquence (ICP). La lumière émise par le plasma est en ce cas analysée par un spectromètre à

réseau. Le signal est détecté et mesuré, et son intensité comparée à celle émise par le même élément contenu dans un échantillon de concentration connue analysé dans les mêmes conditions. Lors du dosage des éléments, une correction appropriée du bruit de fond est utilisée [41]. Des étalons de Ga et Ni de chez *SCP Science* [42] ont été utilisés pour réaliser un étalonnage dans la gamme de 20 ppb à 100 ppb.

2.1.2.6.1.4 Concentration maximale en gallium

Il est impossible de dissoudre plus de 10 g de gallium, dans 200 mL donnant une concentration massique de 50 g/L. Le pH obtenu est alors de 1 et il est nécessaire pour obtenir le pH final de 2 correspondant aux conditions opératoires optimales pour l'électrodéposition d'ajouter de la soude à 1 mol/L. La concentration maximale en gallium finalement atteinte est de 35 g/L (0.5 mol/L) en sulfate de gallium du fait de la dilution. Par conséquent, la concentration maximale est fixée à 0.5 mol/L.

2.1.2.6.1.5 Choix du support

Il convient de choisir le type de support sur lequel va être réalisé le dépôt métallique de l'alliage de gallium et nickel. Ce choix est limité par les propriétés physico-chimiques du support. Le support doit évacuer l'énergie reçue lors de l'irradiation pour éviter un échauffement trop important de la cible et donc avoir une bonne conductivité thermique.

Dans notre cas, la cible sera encapsulée. Lors de sa dissolution, il est important de pouvoir éviter l'attaque du support qui entraînerait l'ajout d'espèces chimiques supplémentaires à séparer du radio-isotope produit. Un support constitué d'un composé chimique inerte est donc intéressant. L'or est un élément qui répond à ces critères avec une très bonne conductivité thermique qui atteint $317 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [43]. Une autre solution peut consister à choisir un support réalisé dans un matériau déjà présent dans la cible. Ainsi, des tests à partir du nickel ont été réalisés. Il possède une conductivité thermique correcte de $90.7 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [43].

2.1.2.7 Détermination des tensions à appliquer

Les conditions de préparation de l'électrolyte ayant été définies, des voltampérogrammes sont réalisés afin de définir les potentiels de dépôts à appliquer et l'influence du milieu choisi sur ces potentiels.

2.1.2.7.1 Principe du voltampérogramme

La détermination expérimentale de la relation entre le courant et le potentiel d'électrode se traduit par l'obtention des figures appelées voltampérogrammes. Ils donnent les échanges électriques à l'interface de la solution et de l'électrode pour une tension donnée. Comme vu dans le paragraphe 2.1.2.1, à cette interface, les cinétiques de transformation électrochimique sont affectées par deux phénomènes [34] [35] [36] :

- La vitesse d'échange électronique entre une espèce et l'électrode ;
- La vitesse d'arrivée de cette espèce à l'électrode.

Dans notre cas, la solution est agitée à l'aide d'un barreau aimanté, on est alors en régime de diffusion convective stationnaire. L'agitation permet aussi d'évacuer les gaz produits lors des

réactions de l'eau sur la cathode ou l'anode conduisant respectivement au dihydrogène ou au dioxygène par les réactions électrochimiques suivantes :

À la cathode,



À l'anode,



Ces gaz produits peuvent gêner la réduction des métaux.

2.1.2.7.2 Équipements utilisés pour la voltampérométrie

Les supports en or et en nickel (Goodfellow, 99.99% de puretés) de dimensions 2.5 cm x 2.5 cm sont carrés et d'épaisseurs d'1 mm. Ils sont nettoyés avec de l'eau régale concentrée (mélange d'acides nitriques et chlorhydriques de 8 mol/L). Ils sont utilisés comme électrode de travail. L'épaisseur d'1 mm assure la rigidité de chaque support. Les nettoyages avec des acides servent à éliminer les impuretés sur la surface du support afin d'assurer l'adhérence et améliorer la qualité de dépôts.

Les mesures potentiodynamique et potentiostatique sont effectuées avec un potentiostat-galvanostat VoltaLab50 [44]. La cellule d'électrodéposition est fabriquée en Téflon. Une plaque en acier vient fermer la cellule d'électrodéposition. Cette plaque sert également à établir le contact avec le potentiostat par l'intermédiaire d'un connecteur. La conception et la réalisation de la cellule ont été faites par les équipes d'Arronax et du laboratoire de Subatech. Elles sont présentées à la Figure 2.6. Le Téflon est inerte aux réactions acido-basiques. Dans la cellule, l'électrolyte est agité à l'aide d'un barreau aimanté. Le support est maintenu par pression entre la plaque d'acier et la cellule. La surface du dépôt de $2.4 \pm 0.1 \text{ cm}^2$ est définie grâce au joint de silicone qui assure aussi l'étanchéité du système. Les potentiels sont mesurés à l'aide d'une électrode de référence redrod. Cette dernière contient dans le tube Ag/AgCl ainsi que la solution alcaline KCl saturée. Son potentiel standard est +197 mV/ENH à une température de 25°C [44]. L'électrode auxiliaire est une tige de platine de hauteur 5 cm et de diamètre 1 mm.

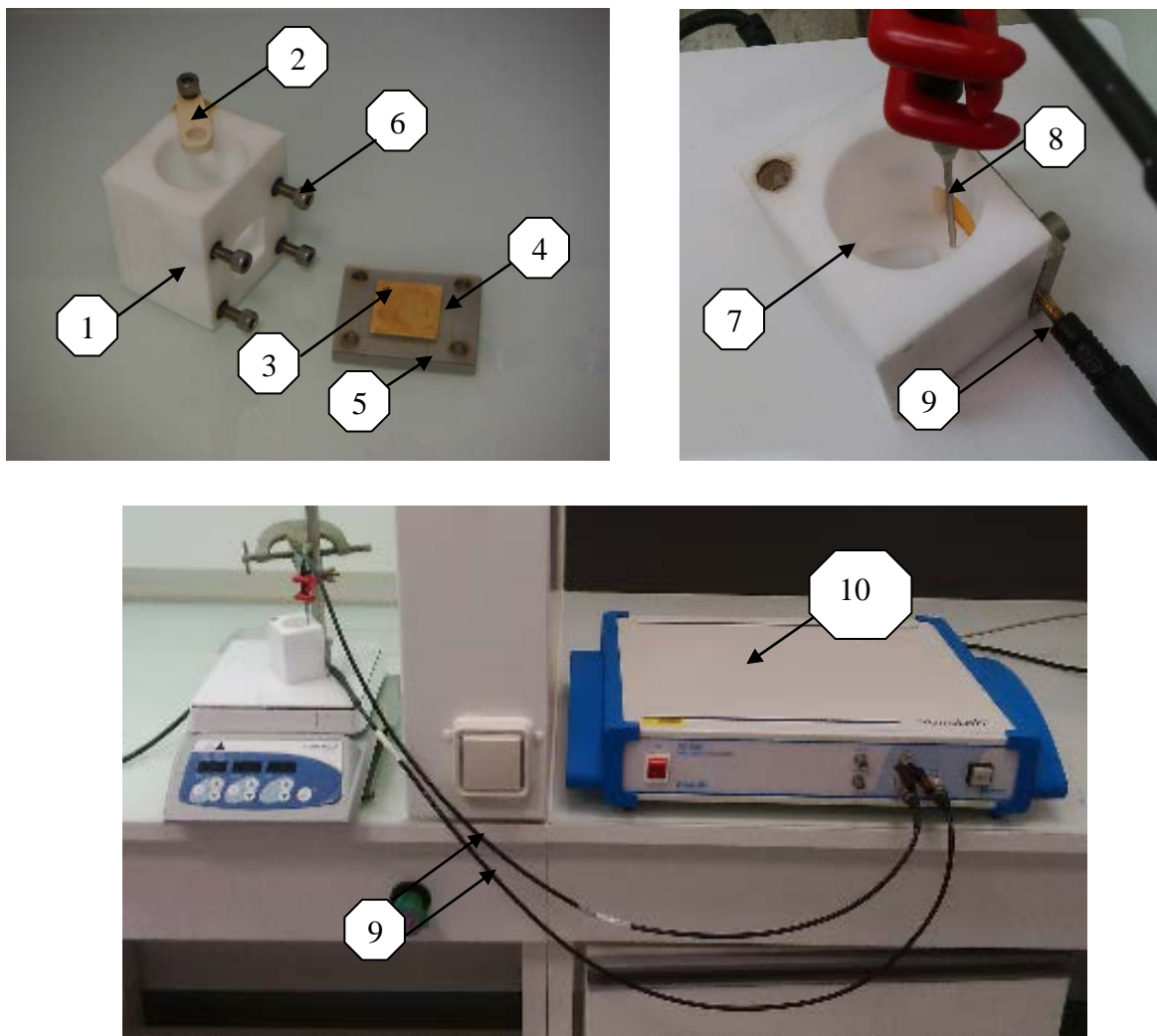


Figure 2.6- Photo de la cellule d'électrodéposition. La matière de la cellule est en téflon (1). Un support (2) permet de mettre l'électrode de référence. Le support (3), ici en or, de surface de 6.25 cm^2 , est sur le joint en silicone (4) et l'ensemble est posé sur la plaque d'acier (5). Cette plaque est fixée à la surface de la cellule à l'aide des 4 vis en inox (6). L'aimant (7), la tige en platine servant comme une électrode auxiliaire et le fil permettant de faire passer le courant à l'acier et à l'électrode auxiliaire(8). Les fils (9) sont connectés à un potentiostat-galvanostat VoltaLab50

2.1.2.7.3 Étude sur le support en or et en nickel

Les concentrations en sulfate de gallium et sulfate de nickel sont fixées à 0.5 mol/L . Cela correspond à la concentration maximale atteinte en solution. Bien que, par principe, le voltampérogramme consiste à balayer les surtensions négatives et positives, seule la vague de réduction est étudiée pour une variation de la tension allant de 0 V/ENH à -1.8 V/ENH . Les voltampérogrammes ont été réalisés en milieu chlorure (NaCl Sigma-Aldrich $> 99\%$) pour des concentrations en chlorure à 0.5 mol/L et à 1 mol/L afin de tester l'effet de ce complexant. Deux supports en or et en nickel ont été testés.

Les conditions expérimentales de réalisation de voltampérogramme sont indiquées dans le Tableau 2.2.

Vitesse de balayage	50 mV/s
Agitation de la solution	1300 trs/min
pH de la solution	2
Température de la solution	T°C ambiante
Balayage de tension	De 0V/ENH à -1.8 V/ENH

Tableau 2.2- Conditions expérimentales de réalisation du voltampérogramme

La Figure 2.7 représente les vagues de réductions sur le support en or et en nickel à une concentration fixée en sulfate de gallium à 0.5 mol/L en milieu chlorure aux concentrations à 0.5 mol/L et 1 mol/L et en milieu sans chlorure.

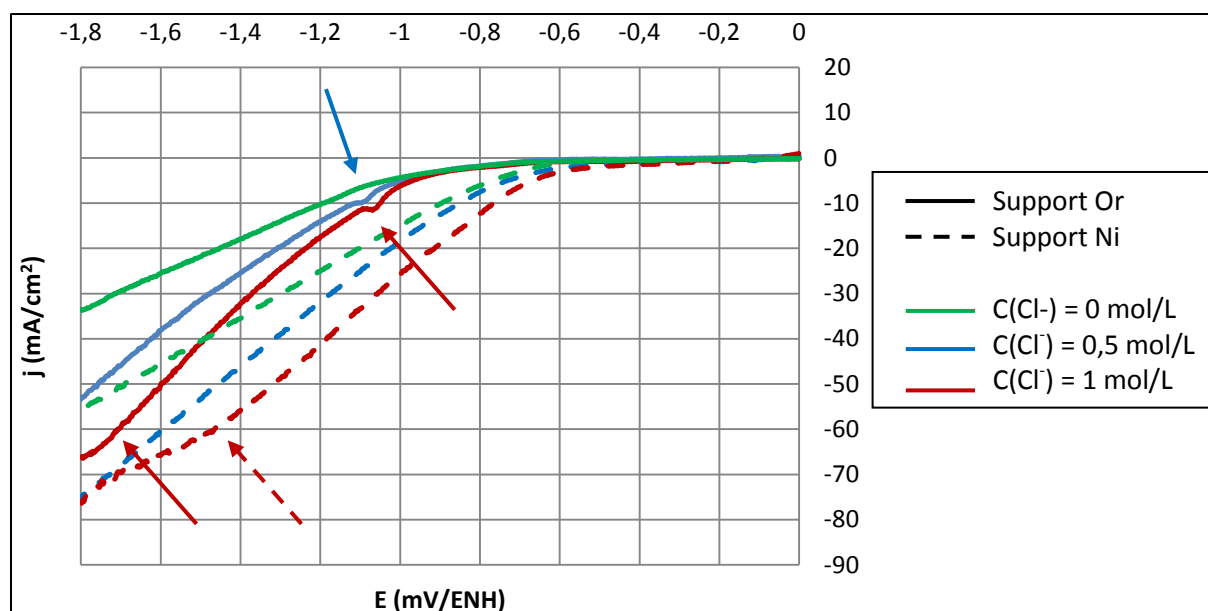


Figure 2.7- Vagues de réduction dans un milieu contenant 0.5 mol/L de sulfate de gallium sur le support en or et en nickel en fonction de la concentration en ions chlorures

En absence d'ions chlorure, la densité de courant à partir de -0.6 V correspond à la réduction de l'eau. Il n'y a pas d'autres signatures de réaction que ce soit sur le support en or ou en nickel.

Sur le support en or, à une concentration en chlorure à 0.5 mol/L et à 1 mol/L, le pic à environ -1.1 V/ENH correspond à la réduction de Ga^{3+} à Ga^+ [45]. La densité limite de ce pic augmente légèrement avec la concentration en chlorure et se trouve aux alentours de -10 mA/cm². Par contre, ce pic est absent sur le support en nickel en milieu chlorure. À partir de 1 mol/L en ions chlorures, des fléchissements de densité aux tensions -1.7 V/ENH et -1.5 V/ENH respectivement sur le support en or et en nickel correspondent à la réduction du Ga^{3+}

en gallium métallique [45]. La valeur de la densité lors de l'inflexion est proche pour les 2 supports soit à -62 mA/cm^2 . Enfin, la densité du courant sur toute la vague de réduction est plus importante sur support en nickel que celui en or.

Les ions chlorures favorisent les réductions de gallium car les inflexions sont présentes seulement à partir de 1 mol/L en milieu chlorure en appliquant une forte surtension (près de -2 V/ENH) [46] [47]. Pour pouvoir obtenir le gallium métallique sur les supports (or et nickel), pour la concentration en sulfate de gallium à 0.5 mol/L , la tension à appliquer doit être inférieure à -1.5 V/ENH et la présence des ions chlorures au-delà de 1 mol/L est nécessaire afin d'activer la réduction de gallium.

La Figure 2.8 représente les vagues de réductions sur le support en or et en nickel à une concentration fixée en sulfate de nickel à 0.5 mol/L en milieu chlorure aux concentrations à 0.5 mol/L et à 1 mol/L et en milieu sans chlorure.

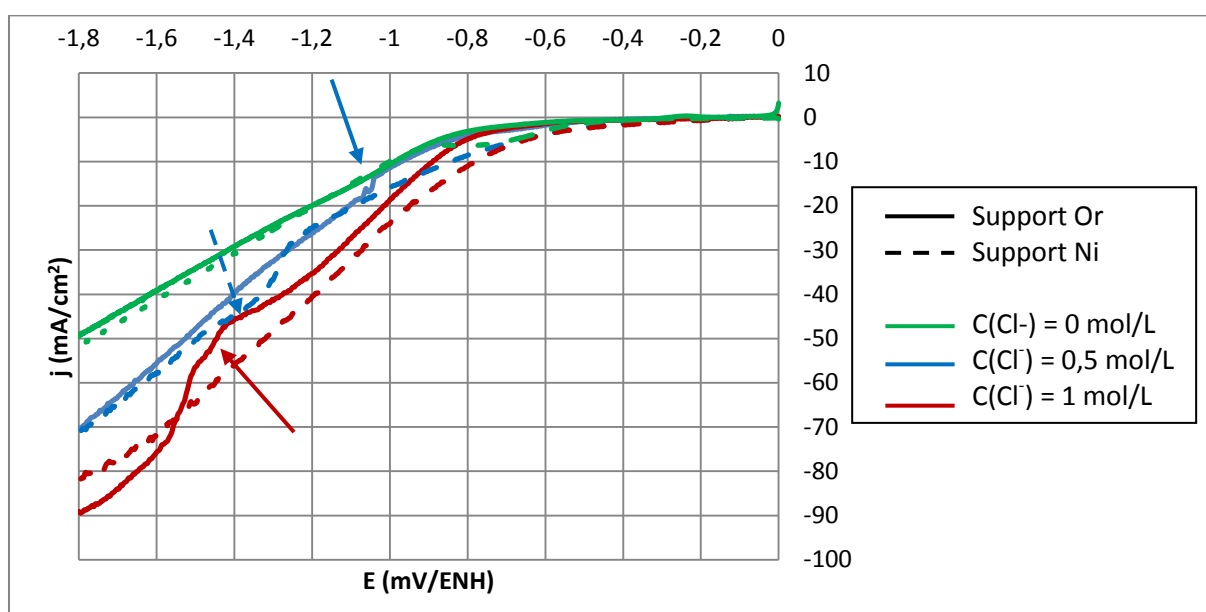


Figure 2.8- Vagues de réduction dans un milieu contenant 0.5 mol/L de sulfate de nickel sur le support en or et en nickel en fonction de la concentration en ions chlorures

Comme pour la Figure 2.7, la densité de courant à partir de -0.6 V correspond à la réduction de l'eau uniquement sans ions chlorures.

Sur le support en or, pour une concentration à $0,5 \text{ mol/L}$, le pic de réduction du nickel en nickel métallique se trouve à une tension de -1.1 V/ENH pour une densité de courant limite de -20 mA/cm^2 [48]. Ce pic se décale à -1.4 V/ENH pour une densité de courant atteinte de -40 mA/cm^2 pour une concentration en chlorure à 1 mol/L . Ces décalages s'expliquent par la complexation des ions nickel par les ions chlorures [49]. Sur le support en nickel, pour 0.5 mol/L en ions chlorures, ce pic a eu lieu à une surtension plus élevée que pour l'or, soit -1.3 V/ENH avec une densité de courant limite à -40 mA/cm^2 . En augmentant la concentration en ions chlorure à 1 mol/L , l'inflexion est déplacée jusqu'à -1.8 V/ENH avec une densité du

courant limite à -80 mA/cm^2 . La réduction de nickel est plus difficile sur le support en nickel que celui en or à cause de la présence possible d'oxyde en surface [48]. Aux fortes surtensions, il a été observé dans la littérature une formation d'hydroxyde de nickel [50] [48] [51] qui n'est pas favorable pour d'obtenir un dépôt de nickel de bonne qualité.

2.1.2.7.4 Conclusion

La présence des ions chlorures favorisent la réduction du nickel et du gallium. L'ajout de chlorure entraîne bien le décalage du potentiel d'équilibre de dépôt du nickel vers les potentiel plus bas ce qui est favorable à la co-déposition du gallium et du nickel. Selon les supports et la concentration en ions chlorure dans le milieu, le dépôt de nickel seul est possible dès -1.1 V/ENH jusqu'à -1.8 V . Le potentiel de dépôt du gallium varie quant à lui de -1.5 V/ENH à -1.7 V/ENH . Cependant en cas de forte surtension, il faudra rester vigilant à la formation d'hydroxyde, la réduction de l'eau est favorisée d'autant plus en présence d'ion chlorure [48] [50] [51] [52] .

La tension permettant de réduire simultanément les cations métalliques est déterminée au chapitre suivant (chapitre 3) après analyse des alliages obtenus.

2.1.2.8 Outils d'analyse des échantillons électrodéposés

Les dépôts obtenus sont solides, deux techniques d'analyse non destructives ont été utilisées pour les caractériser : la microscopie électronique à balayage (MEB) afin de visualiser l'état de surface et la diffraction des rayons X (DRX) pour identifier la structure cristalline. Afin de quantifier les compositions du dépôt l'ICP-optique et l'EDX sont des outils intéressants.

2.1.2.8.1 La Microscopie électronique à balayage couplé à l'EDX

Le MEB, ou microscope électronique à balayage, est disponible à l'université de Nantes. Le principe de ce microscope est basé sur l'interaction entre la matière et les électrons. Le faisceau d'électrons primaires envoyé sur l'échantillon génère des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés, des électrons Auger ou des rayons X de fluorescence. L'image obtenue et la composition des dépôts proviennent respectivement des électrons secondaires et des rayons X analysés [53].

Deux microscopes ont été utilisés :

- un JEOL JSM-5800LV équipé d'un spectromètre en dispersion d'énergie SDD SAMx. Cet appareil est dédié principalement à l'analyse chimique quantitative mais aussi à tous travaux d'analyse chimique (cartographie X, profils en concentration, analyse semi-quantitative) et à l'imagerie de routine ;
- un JEOL JSM-7600F dédié à l'imagerie haute résolution accessible grâce à son canon Shottky à émission de champ et son système de détecteurs d'électrons placés dans la lentille. Il est également équipé d'un spectromètre en dispersion d'énergie SDD BRUKER pour qualifier les éléments chimiques et travailler en cartographie spectrale.

La tension accélératrice utilisée est de 15 kV. Afin de déterminer les compositions atomiques surfaciques en gallium et nickel, une moyenne de 9 mesures réalisées pour neufs points de la surface grossie de $\times 1000$ est effectuée. Les incertitudes sont déterminées en calculant les écarts-types sur ces valeurs. L'incertitude sur l'étalonnage est négligeable par rapport à l'incertitude de mesure due aux inhomogénéités du dépôt. En effet, la surface du dépôt n'est jamais parfaitement plate et les rayons X diffusés par l'échantillon peuvent être absorbés faussant le pourcentage atomique obtenu. L'écart-type des valeurs obtenues est en moyenne de 2%. Afin d'étudier l'évolution de l'état de surface en volume, plusieurs électrodépositions de durée croissante ont été analysées.

2.1.2.8.2 Diffraction par rayons X

La diffraction par rayons X a été effectuée sur le site de l'école des mines de Nantes dans le laboratoire Subatech. Il s'agit d'un diffractomètre de la marque de Siemens de type D5000 en géométrie Bragg-Brentano (θ - 2θ) équipée d'un détecteur de monochromateur arrière. Le tube à rayons X comprenant une anode est la source de rayons X provenant du cuivre. La distribution spectrale du rayonnement émis est composée d'un spectre de freinage polychromatique sur lequel se superposent des radiations monochromatiques, raies K_α et K_β ($\lambda = 1.3922 \text{ \AA}$), caractéristiques de l'anode. Le monochromateur consiste à isoler soit le doublet $K\alpha$ composé de $K\alpha_1$ ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) et $K\alpha_2$ ($\lambda = 1.544439 \text{ \AA}$) soit la raie $K\alpha_1$. Ici, c'est le $K\alpha_1$ qui est stoppé. Afin d'obtenir un rayonnement monochromatique, une feuille métallique appelée *filtre K_β* sur le trajet du faisceau de rayons X permet d'absorber la raie K_β est utilisée [54].

2.1.2.8.3 Spectroscopie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence

Cette technique d'analyse destructive permet de confirmer la composition de l'échantillon. La description est détaillée dans le paragraphe 2.1.2.6.1.3.

2.2 Outils développés pour la détermination de la température de la cible sous irradiation

Lors de l'irradiation d'une cible par un faisceau, de l'énergie est déposée dans la cible. Il faut donc être capable de déterminer les conditions d'irradiation afin de connaître l'épaisseur maximale possible pour le dépôt Ga/Ni sur l'or en fonction de la phase obtenue. Des programmes de calcul de mécanique des fluides et thermiques (ANSYS-CFX) sont utilisés au laboratoire SUBATECH pour évaluer les températures dans les cibles. La mise en œuvre de ces outils est longue et fastidieuse. Nous avons développé une approche plus simple basée sur l'équation 2.8 de transfert de chaleur en présence d'une source thermique et en l'absence de convection :

$$\lambda \Delta T + \overrightarrow{\text{grad}} \lambda * \overrightarrow{\text{grad}} T + P = \rho C_v \frac{\delta T}{\delta t} \quad (2.8)$$

λ : conductivité thermique du milieu [$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$] ;
 $\text{grad} T$: gradient de température ;
 $\text{grad} \lambda$: gradient de la conductivité du milieu ;
 P : puissance créée par unité de volume [W/m^3] ;
 C_v : chaleur massique à volume constant [$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$].

ΔT est le Laplacien de la température, qui en coordonnées cartésiennes donne

$$\Delta T = \frac{\delta^2 T}{\delta x^2} + \frac{\delta^2 T}{\delta y^2} + \frac{\delta^2 T}{\delta z^2} \quad (2.9)$$

Dans notre situation, on suppose que l'on est en régime stationnaire : la température ne dépend pas du temps : $\frac{\partial T}{\partial t} = 0$. De plus, on fait l'approximation que λ ne varie pas avec la température : $\frac{\partial \lambda}{\partial T} = 0$.

L'équation (2.8 se réduit donc à

$$\lambda \Delta T + P = 0 \quad (2.10)$$

P étant la puissance dissipée par unité de volume. Elle dépend de la perte d'énergie linéique de particules (dE/dx [MeV/m]) dans la matière déterminée par SRIM [55], de l'épaisseur (e [m]), de la surface (S [m^2]) de la cible et de l'intensité du faisceau (I [A]). L'équation 2.11 se résume à

$$P = \frac{\left(\frac{dE}{dx}\right) * I}{e * S} \quad (2.11)$$

Dans l'annexe A, il est expliqué comment l'équation 2.10 a été transformée à une dimension x pour donner l'équation 2.12 :

$$\varphi(x) = -\lambda \left(\frac{dT}{dx}\right) \quad (2.12)$$

φ est la densité du flux [W/m^2].

Dans la capsule, nous avons plusieurs couches de matière (Nb, Ga_3Ni_2 , Or et air). Pour pouvoir déterminer la température de chaque couche, nous utilisons la conservation de la densité de flux thermique à chaque surface. Nous négligeons les effets de bords latéraux et supposons que les contacts en matériaux sont idéaux. La Figure 2.9 montre le schéma de chaque couche avec la puissance reçue sous forme de chaleur, P , la conductivité thermique λ , l'épaisseur e de la couche et la température à chaque surface de couche.

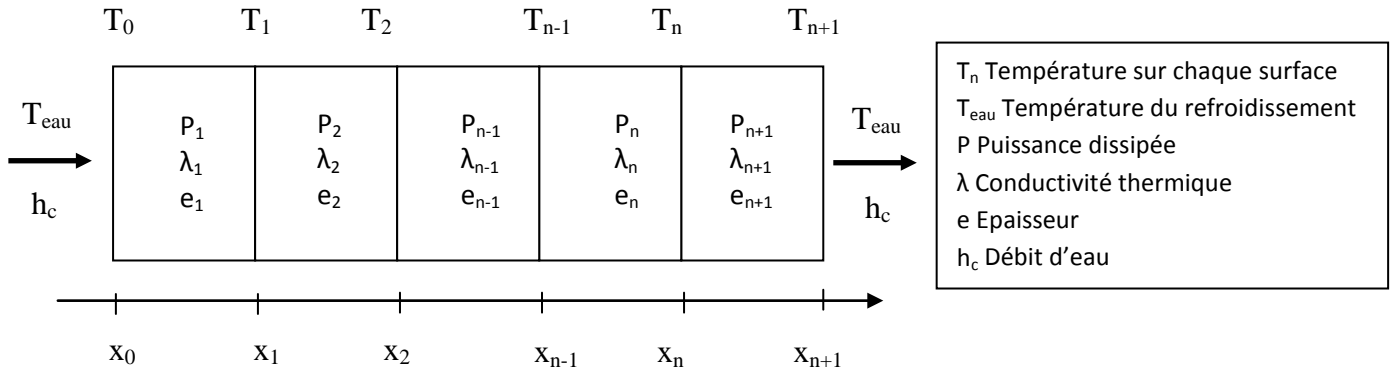


Figure 2.9- Schéma de plusieurs couches de matières pour déterminer les densités du flux sur chaque surface

Sur chaque surface, la densité de flux thermique à l'entrée et à la sortie de la matière est identique. L'équation de flux donne :

$$[\varphi_n(x_n)]_{S_g} = [\varphi_n(x_n)]_{S_d} \quad (2.13)$$

Avec g le flux venant de la partie gauche de la matière et d de celle de droite.

Les équations donnant la densité du flux se distinguent en deux catégories:

- Pour la 1^{ère} surface, x_0 , et la dernière surface, x_{n+1} , le flux s'écrit toujours :

$$\begin{aligned} [\varphi_0(x_0)]_{S_g} &= h_c(T_{eau} - T_0) \\ [\varphi_{n+1}(x_{n+1})]_{S_d} &= h_c(T_{n+1} - T_{eau}) \end{aligned} \quad (2.14)$$

- Pour la 2^{ème} surface à l'avant dernière surface, x_n , les développements de $[\varphi_n(x_n)]_{S_g}$ et de $[\varphi_n(x_n)]_{S_d}$ sont expliqués dans l'annexe A et sont données par les équations :

$$\begin{aligned} [\varphi_n(x_n)]_{S_g} &= P_n \sum_n e_n + \frac{\lambda_n}{e_n} (T_{n-1} - T_n) - \frac{P_n}{2e_n} \left(e_n^2 + 2e_n \sum_{n-1} e_{n-1} \right) \\ [\varphi_n(x_n)]_{S_d} &= P_{n+1} \sum_n e_n + \frac{\lambda_{n+1}}{e_{n+1}} (T_n - T_{n+1}) - \frac{P_{n+1}}{2e_{n+1}} \left(e_{n+1}^2 + 2e_{n+1} \sum_n e_n \right) \end{aligned} \quad (2.15)$$

C'est en faisant les égalités de la densité de flux à chaque surface que l'on peut déterminer la température de chaque surface. Les équations des températures sont données dans les équations ci-dessous.

Les constantes suivantes sont utilisées d'après la Figure 2.9 :

$$b_n = \frac{\lambda_n}{e_n a_n} ; \alpha_n = P_n e_n ; \beta_n = \alpha_n b_n \quad (2.16)$$

➤ Entre la deuxième surface, x_2 , et l'avant dernière surface, x_n , elles s'écrivent :

$$H_{cn} = H_{cn-1} \frac{\lambda_{n-1}}{e_{n-1} a_n} ; a_n = -\frac{\lambda_{n-1} b_{n-1}}{e_{n-1}} + \frac{\lambda_{n-1}}{e_{n-1}} + \frac{\lambda_n}{e_n} \quad (2.17)$$

À l'exception pour $n=1$:

$$H_{c1} = \frac{h_c}{a_1} ; a_1 = \frac{\lambda_1}{e_1} + h_c$$

➤ La constante à la dernière surface s'écrit :

$$m_{n+1} = \left(-\frac{\lambda_{n+1} b_{n+1}}{e_{n+1}} + \frac{\lambda_{n+1}}{e_{n+1}} + h_c \right) \quad (2.18)$$

Les démonstrations pour déterminer les températures sont expliquées dans l'annexe B.

➤ La température à la première surface s'écrit en faisant l'égalité des équations 2.14 et 2.15 :

$$T_0 = b_1 T_1 + \frac{1}{2 \left(\frac{\lambda_1}{e_1} + h_c \right)} \alpha_1 + \frac{h_c}{\left(\frac{\lambda_1}{e_1} + h_c \right)} T_{eau} \quad (2.19)$$

➤ La température à partir de la deuxième surface jusqu'à l'avant dernière surface, l'équation s'écrit toujours de manière générale en utilisant les constantes de l'équation 2.17:

$$T_n = b_{n+1} T_{n+1} + \frac{1}{2 a_{n+1}} D_n + H_{cn+1} T_{eau} \quad (2.20)$$

Avec D_n :

$$\begin{aligned} D_1 & \alpha_1 + \alpha_2 + \beta_1 \\ D_2 & \alpha_2 + \alpha_3 + \beta_2 + \alpha_1 b_2 + \beta_1 b_2 \\ D_3 & \alpha_3 + \alpha_4 + \beta_3 + \alpha_2 b_3 + \beta_2 b_3 + \alpha_1 b_2 b_3 + \beta_1 b_2 b_3 \end{aligned}$$

La suite sera donc

$$\begin{aligned} D_4 & \alpha_4 + \alpha_5 + \beta_4 + \alpha_3 b_4 + \beta_3 b_4 + \alpha_2 b_3 b_4 + \beta_2 b_3 b_4 + \alpha_1 b_2 b_3 b_4 \\ & + \beta_1 b_2 b_3 b_4 \end{aligned}$$

$$D_5 = \alpha_5 + \alpha_6 + \beta_5 + \alpha_4 b_5 + \beta_4 b_5 + \alpha_3 b_4 b_5 + \beta_3 b_4 b_5 + \alpha_2 b_3 b_4 b_5 + \beta_2 b_3 b_4 b_5 + \alpha_1 b_2 b_3 b_4 b_5 + \beta_1 b_2 b_3 b_4 b_5$$

- La température à la dernière surface, on obtient en utilisant les constantes de l'équation 2.19 :

$$T_{n+1} = \frac{1}{2m_{n+1}} K_{n+1} - \left(\frac{h_c}{m_{n+1}} + \frac{\lambda_{n+1}}{e_{n+1} m_{n+1}} H_{cn+1} \right) T_{eau} \quad (2.21)$$

Avec

$$K_{n+1} = D_{n+1} - \alpha_{n+2}$$

2.3 Outils développés pour la mesure de la section efficace

La mesure de la section efficace de la réaction nucléaire de $^{68}\text{Zn}(p,2p)^{67}\text{Cu}$ par le faisceau de protons est menée dans la chapitre 5 mais il convient avant de réaliser les expériences de connaître la définition de la section efficace et les équations mathématiques pour la déterminer (2.3.1). Les paramètres de ces équations notamment les énergies et les activités doivent être déterminés lors des expériences (2.3.2). Nous avons choisi d'utiliser la méthode des « stacked-foils » (empilement de feuilles) pour mesurer les sections efficaces. Cette méthode est présentée dans le dernier paragraphe 2.3.3.

2.3.1 Section efficace d'une réaction nucléaire

2.3.1.1 Définition

Une réaction nucléaire est un processus dans laquelle un noyau réagit avec un autre noyau ou une particule élémentaire. Dans certains cas, un ou plusieurs autres noyaux sont formés et la réaction est appelée une transmutation nucléaire ; dans d'autres les noyaux restent inchangés (diffusion élastique) ou ils sont excités pour se placer dans un état d'énergie supérieure (diffusion inélastique).

2.3.1.2 Rendement de production

L'activité, A_{ct} [Bq], produite par l'irradiation d'un faisceau de particules chargées d'énergie E_{max} ayant un flux Φ et interagissant avec une cible de densité ρ et d'épaisseur e [56] [57] est donnée par l'équation (2.22):

$$A_{ct} = \phi \frac{N_A \cdot \rho}{A} (1 - e^{-\lambda t_{irr}}) \int_{E_{max}}^{E_{min}} \frac{\sigma(E)}{dE/dx} dE \quad (2.22)$$

Où E_{min} représente l'énergie des particules en sortie de la cible [MeV], N_A la constante d'Avogadro [1/mol], A le nombre de masse de l'élément cible [g/mol], λ la constante radioactive [1/s] et dE/dx la perte d'énergie linéique [MeV/cm]. $\sigma(E)$ est la valeur de la section efficace à l'énergie E et s'exprime en barn ($1b = 10^{-24} \text{ cm}^2$ [56])

Lorsque des particules chargées traversent la cible, elles interagissent avec les électrons et les noyaux et perdent de l'énergie au fur et à mesure de leur progression dans la matière. La perte d'énergie linéique décrit la valeur moyenne de la perte d'énergie par unité de longueur x pour une particule de charge z et peut être décrite par la formule de Bethe-Bloch :

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{K \cdot Z_p^2 \cdot Z \cdot \rho}{\beta^2 \cdot A} \cdot \left[\ln \left(\frac{2 \cdot m_e \cdot \gamma^2 \cdot \beta^2}{I} \right) - \beta^2 \right] \quad (2.23)$$

K : constante de 0,307 [MeV.cm²/g] ;

m_e : masse de l'électron [g] ;

Z : numéro atomique de la cible ;

ρ : masse volumique de la cible [g/cm³] ;

Z_p : numéro atomique du projectile ;

γ et β : coefficients relativistes du projectile³ ;

I : potentiel d'ionisation [eV]. Il est donné par $I = 12 \cdot Z + 7$ eV si $Z \leq 13$ et par $I = 9,67 \cdot Z + 58,8 \cdot Z^{0.19}$ eV si $Z > 13$.

Nous avons choisi d'utiliser le logiciel SRIM [55] pour obtenir la perte d'énergie dans nos calculs.

2.3.1.3 Sections efficaces

À partir de l'équation (2.22), on obtient l'expression pour une cible mince (2.24) en considérant que l'énergie d'entrée, E_{en} , et celle de sortie, E_{so} , sont peu différentes (< 5% [58]). La variation de la valeur de la section efficace peut alors être négligée ($\int_{E_{inax}}^{E_{so}} \frac{\sigma(E)}{dE/dx} dE \simeq \sigma(E) \cdot x$, avec x l'épaisseur). Dans la suite de nos travaux, chaque valeur de section efficace extraite sera associée à l'énergie moyenne $E = \frac{(E_{in} + E_{so})}{2}$ dans la cible. L'évolution de l'énergie à travers la feuille sera déterminée à l'aide du logiciel SRIM [55].

L'activité du noyau d'intérêt produite par réaction nucléaire à la fin d'un bombardement de durée d'irradiation, t_{irr} , Act_{EOB} (End Of Bombardement, EOB) est proportionnelle au nombre de noyaux cibles et au flux de projectiles :

$$A_{EOB} = \frac{\sigma(E) \cdot \phi \cdot N_A \cdot \rho \cdot P \cdot x}{A} (1 - e^{-\lambda t_{irr}}) \quad (2.24)$$

A : masse atomique de la feuille [g/mol]

ρ : densité de la feuille [g/cm³]

ϕ : flux incident du faisceau, ici, de protons [1/s]

P : pureté de la feuille [≤ 1]

N_A : constante d'Avogadro [1/mol]

x : l'épaisseur de la feuille [cm]

L'équation (2.24) correspond à une cible possédant un seul isotope ou enrichi à 100% pour avoir un élément pur. Si ce n'est pas le cas, une équation généralisée pour une cible mince ayant plusieurs isotopes doit être utilisée [58].

³ $\beta = v/c$, avec c la célérité de la lumière et $\gamma = (1 - \beta^2)^{-1/2}$

À partir de cette équation, en utilisant une cible mince et connaissant les autres paramètres de l'équation (2.24), on peut déduire la valeur de la section efficace (cf. équation (2.25) pour une énergie donnée :

$$\sigma(E) = \frac{Act_{EOB} \cdot A}{\phi \cdot N_A \cdot \rho \cdot P \cdot x \cdot (1 - e^{-\lambda t_{irr}})} \quad (2.25)$$

En fait on mesure un nombre de coups, C, dans le spectre à une énergie donnée. Ce nombre de coups est lié à l'activité mesurée par l'équation (2.26) [59].

$$C = \frac{\varepsilon(E) \cdot I(E)}{\lambda} Act_{mes} (1 - e^{-\lambda t_{mes}}) \quad Act_{mes} = \frac{C \lambda}{\varepsilon(E) \cdot I(E) (1 - e^{-\lambda t_{mes}})} \quad (2.26)$$

Où $\varepsilon(E)$ représente l'efficacité du détecteur et $I(E)$ l'abondance de l'émission de la raie γ d'énergie E utilisée pour l'identification et la quantification du radio-isotope d'intérêt.

Quand les isotopes d'intérêt émettent plusieurs photons γ , on utilise l'ensemble des informations disponibles en calculant la valeur moyenne pondérée des activités correspondantes, Act^* , comme présenté dans l'équation (2.27) [60]:

$$Act^* = \frac{\sum Act_i / \sigma_i^2}{\sum 1 / \sigma_i^2} \quad \sigma(Act^*) = \sqrt{\frac{1}{\sum 1 / \sigma_i^2}} \quad (2.27)$$

Où $\sigma(Act^*)$ est l'incertitude de la valeur moyenne pondérée liée à Act^* et σ_i est l'incertitude associée à chaque valeur d'activité associée à chacune des raies γ (Act_i). En prenant en compte le plus possible d'informations, on contraint plus nos mesures et on réduit les erreurs associées.

En irradiant une feuille mince et en maîtrisant les paramètres d'irradiation, on peut obtenir la valeur de la section efficace recherchée. Les paramètres associés à la cible sont relativement aisés à obtenir. La densité ρ et la pureté de la feuille P sont obtenus à partir des informations du fournisseur (*Goodfellow*). L'épaisseur de la feuille x a été déterminée par pesée, la surface étant déterminée à l'aide d'un pied à coulisse numérique. L'énergie des projectiles est définie par les réglages de l'accélérateur. Le flux de protons ϕ peut être obtenu en utilisant une cage de Faraday ce qui est souvent délicat à déterminer avec précision. De manière à s'affranchir de cette information, nous avons placé une feuille mince moniteur derrière chaque cible. Il s'agit de feuilles d'un matériau pour lequel la section efficace de production d'un isotope donné est connue. Nous avons choisi d'utiliser les moniteurs référencés par l'IAEA [61] qui ont été validés par un groupe d'experts internationaux. L'utilisation d'un moniteur placé juste derrière la feuille cible permet d'avoir dans le moniteur les mêmes conditions d'irradiation que dans la cible associée. Cela n'est pas forcément le cas quand on mesure le flux incident de particules avec une cage de Faraday qui se place en aval de la cible notamment quand la cible est épaisse pouvant induire un « straggling angulaire » important.

La section efficace $\sigma'(E')$ de la réaction moniteur respecte l'équation (2.25) et permet d'extraire le flux suivant l'équation (2.28):

$$\sigma(E) = \sigma'(E') \frac{Act_{EOB} \cdot A \cdot \rho' \cdot P' \cdot x' \cdot (1 - e^{-\lambda' t_{irr}})}{Act'_{EOB} \cdot A' \cdot \rho \cdot P \cdot x \cdot (1 - e^{-\lambda t_{irr}})} \quad (2.28)$$

Où Act'_{EOB} et λ' sont respectivement l'activité en EOB et la constante radioactive associée au radio-isotope du moniteur. ρ' , P' et x' sont respectivement la densité, la pureté et l'épaisseur de la feuille du moniteur.

2.3.2 Spectrométrie- γ

Les mesures des activités des sources ont été effectuées en utilisant un détecteur au germanium de haute pureté, HPGe, de chez *CANBERRA*. Nous avons utilisé le logiciel LVIS de la société ORTEC pour faire l'acquisition des données. L'analyse des spectres γ a été réalisée à l'aide du logiciel Fitzpeak [62]. Le détecteur HPGe possède un blindage de 5 cm de plomb pour réduire le bruit de fond ambiant. Le blindage est recouvert sur sa face interne de 2 mm d'aluminium pour diminuer l'influence des rayons X de fluorescence du plomb générés par les photons émis par la source qui est en comptage. Lors des acquisitions de données, on a fait varier la distance de la source au détecteur de manière à conserver un temps mort inférieur à 10%. Les sources à compter ont donc été placées soit au contact (position 2), soit à 19 cm (position 3) du détecteur. Pour la position la plus éloignée, on a ouvert le château du plomb sur le dessus et donc cela nous a obligé à ajouter des briques de plombs pour réduire le bruit de fond et assurer une bonne radioprotection (Figure 2.10).

Avant toute analyse, il est indispensable de réaliser un étalonnage du détecteur. Pour cela nous avons utilisé une source multi- γ fournie par le *LEA-CERCA*, dans un flacon de scintillation de volume de 5 mL. Lors de nos mesures, nous avons toujours utilisé cette géométrie de manière à ne pas amener de biais expérimentaux.

Deux courbes d'étalonnage sont ainsi générées, l'une concernant l'énergie et la seconde l'efficacité de détection. Il convient de souligner l'importance des données nucléaires utilisées lors du processus d'étalonnage et des analyses. Dans ce travail, nous avons choisi de toujours utiliser la base de données NuDat [1].

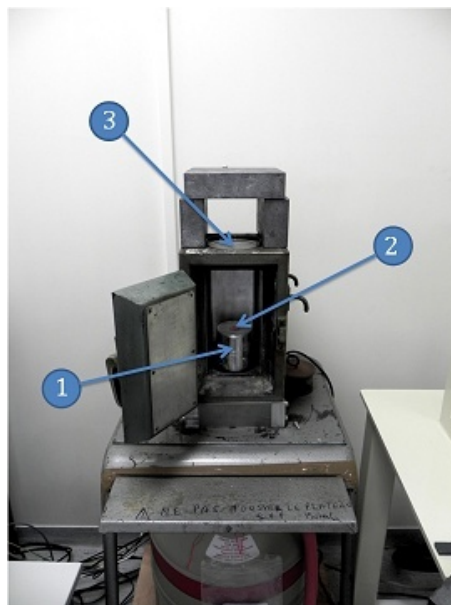


Figure 2.10- Détecteur au germanium de haute pureté. 1- cristal de germanium à haute pureté, les points 2 et 3 montrent les positions pour les comptages effectués, respectivement, au contact et à 19 cm. On peut aussi voir le château de plomb qui se trouve autour de notre détecteur

2.3.2.1 Étalonnage en énergie

La calibration en énergie est identique pour toutes les distances entre le détecteur et la source, il n'y a donc pas d'influence de la position. Pour étalonner notre détecteur en énergie, nous avons utilisé un mélange de radio-isotopes (cf. au Tableau 2.3) dans la géométrie de 5 mL.

Radionucléide	Énergie de raie- γ [keV]	Référence d'activité [Bq]	Incertitude de référence d'activité [%]
Am-241	59.540	668.36	5
Cd-109	88.030	5978	5
Co-57	122.060	326.732	4
Co-57	136.470		
Ce-139	165.860	355.936	4
Sn-113	255.134	991.76	4
Cr-51	320.080	4729.48	4
Sn-113	391.700	991.76	4
Sr-85	514.000	1044.68	4
Cs-137	661.660	1301.44	4
Y-88	898.050	2065.84	4
Co-60	1173.230	1877.68	4
Co-60	1332.540		
Y-88	1836.050	2065.84	4

Tableau 2.3- Source liquide standard utilisées pour la calibration en énergie

Après acquisition, l'analyse du spectre obtenu nous permet de déterminer les coefficients k_{1-3} d'un polynôme de degré 2 (cf. équation (2.29)).

$$\text{Énergie (Ch)} = k_1 + k_2 \cdot CH + k_3 \cdot (CH)^2 \quad (2.29)$$

2.3.2.2 Étalonnage en efficacité

Une fois l'étalonnage en énergie obtenu, on peut faire l'étalonnage en efficacité. Contrairement à l'étalonnage en énergie, l'étalonnage en efficacité dépend de la distance entre le détecteur et la source, de la géométrie. Deux courbes d'efficacité ont donc été déterminées pour les 2 positions de comptage g2 et g3. L'expression de la courbe d'étalonnage en efficacité est donnée dans l'équation (2.30) :

$$\varepsilon(E) = C_1 + C_2 \cdot \ln(E) + C_3 \cdot (\ln(E))^2 + C_4 \cdot (\ln(E))^3 + C_5 \cdot (\ln(E))^4 + C_6 \cdot (\ln(E))^5 \quad (2.30)$$

Où c_{1-6} sont les paramètres qui doivent être déterminés. Les courbes d'efficacité obtenues pour les 2 positions de travail sont présentées sur la Figure 2.11.

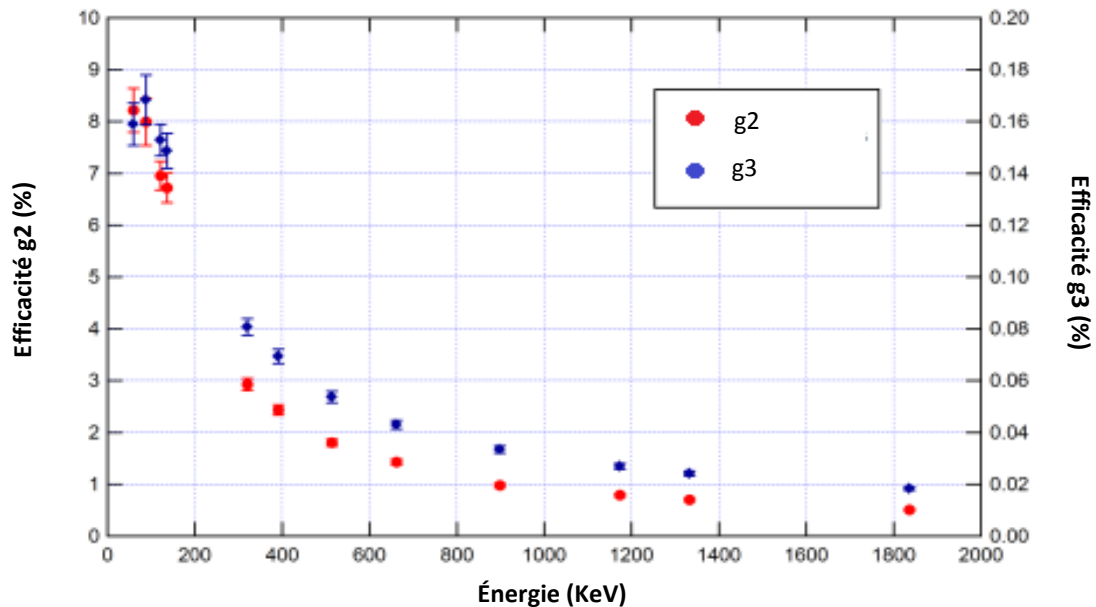


Figure 2.11- Courbes d'efficacité pour les géométries g2 (points rouges) et g3 (points bleus)

2.3.3 Technique de stacked-foil

Les mesures de la section efficace d'une réaction nucléaire sont possibles en utilisant la technique de « stacked-foil » ou méthode de l'empilement. Cette technique permet d'obtenir simultanément plusieurs points de mesure et ainsi d'avoir une distribution en énergie des sections efficaces. Pour cela, on irradie un ensemble de cibles. Chaque cible peut être composée par une feuille mince ou un dépôt sur son support mince. Les différentes cibles sont séparées par un matériau dont le rôle est de réduire (ou de dégradeur) l'énergie du projectile. L'épaisseur des dégradeurs est choisie de manière à avoir le pas en énergie entre deux points consécutifs voulus (typiquement 1 à 5 MeV). Dans nos expériences, nous avons décidé d'ajouter derrière chaque feuille cible une feuille moniteur [61] qui nous permet de suivre le

flux incident tout au long de l'empilement. Nous avons donc un empilement composé de plusieurs motifs du type présentés sur la Figure 2.12.

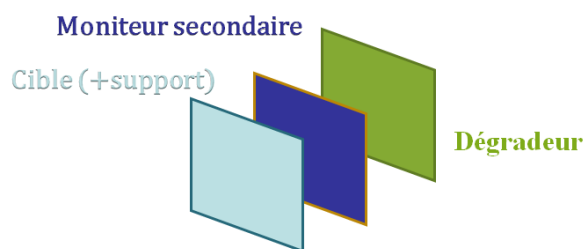


Figure 2.12– Motif composant les empilements irradiés lors des expériences de stacked foils

Les différentes irradiations ont été réalisées dans la casemate AX sur la ligne AX3 en utilisant le dispositif Nice-3 (cf. Figure 2.13). L'empilement est placé dans une capsule qui permet le centrage des cibles par rapport au faisceau. Avec ce dispositif, les cibles sont placées à l'air à 6 cm de la fin de la ligne faisceau qui est bouché par une feuille mince (75 μm) de Kapton permettant d'assurer l'étanchéité de la ligne. L'air ainsi que le Kapton sont pris en compte pour la détermination de l'énergie des projectiles dans les différentes feuilles de l'empilement. Cela est réalisé par le biais de simulations SRIM.

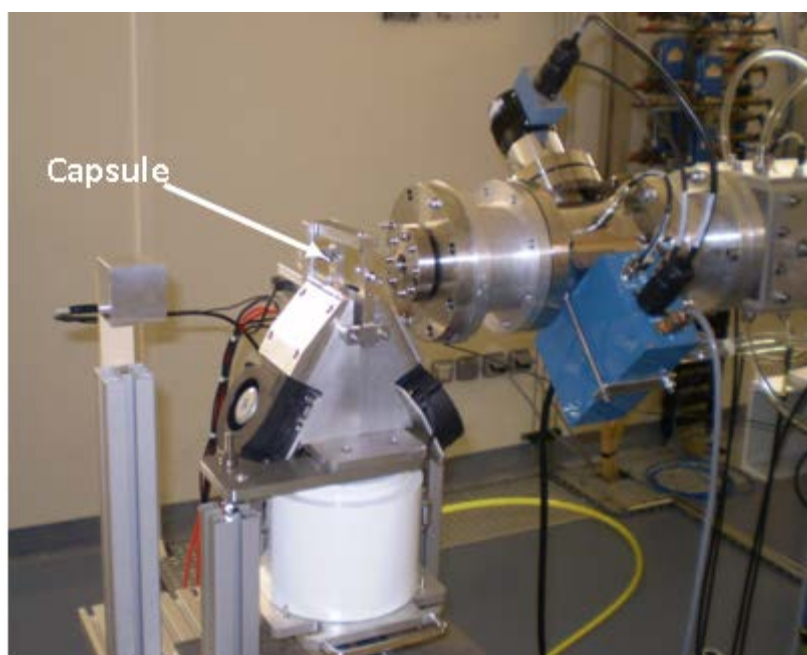


Figure 2.13- Dispositif d'irradiation Nice3. Il s'installe en casemate AX. On distingue sur la figure l'emplacement des cibles, la fin de la ligne faisceau et le château de plomb dans lequel la cible chute une fois l'irradiation terminée. Deux ventilateurs permettent un refroidissement des cibles si nécessaire pendant l'irradiation.

Chapitre 3

Électrodéposition de gallium et nickel

3 Électrodéposition de gallium et nickel

L'influence des paramètres étudiés dans la partie précédente (chapitre 2) sur la qualité de l'alliage gallium/nickel (tension appliquée à la cathode, présence des ions chlorures et nature du support utilisé) a été étudiée afin d'optimiser les paramètres de dépôts. Pour cela, les dépôts obtenus ont été caractérisés par plusieurs méthodes décrites précédemment : la microscopie électronique à balayage couplé à un spectromètre EDX, la diffractométrie par rayons X, et la spectrométrie par torche plasma d'émission optique, ICP-optique. L'objectif est d'obtenir un dépôt homogène d'une épaisseur importante ($> 100 \mu\text{m}$), sur une surface de $2.4 \pm 0.1 \text{ cm}^2$ et possédant une des 3 phases (Ga_4Ni_3 ou Ga_3Ni_2 ou Ga_7Ni_3). Il faut déterminer des conditions opératoires reproductibles en vue d'une production de routine.

3.1 Réalisation de dépôts de gallium et de nickel sur un support épais

Les premiers tests ont été réalisés sur des supports d'épaisseur 1 mm plus facile à manipuler.

3.1.1 Dépôts du gallium

Les dépôts sont réalisés à partir d'une solution de sulfate de gallium à 0.5 mol/L, de pH=2, pour une distance entre la cathode et l'anode de 0.5 cm et une vitesse d'agitation de la solution de 1300 trs/min. On utilise les supports en or et en nickel.

L'influence des ions chlorures sur le dépôt de gallium a été étudiée en faisant varier la concentration en chlorure de 0 à 1 mol/L par ajout de chlorure de sodium (*Sigma-Aldrich*, $\geq 99\%$) et la tension appliquée entre -1.5 V/ENH et -1.7 V/ENH. Après chaque électrodéposition d'une durée de 10 min, on a vérifié la présence d'un dépôt de gallium sur les supports. Sa couleur a été notée, sa masse obtenue par pesée et son adhérence sur le support vérifiée. Les résultats de ces dépôts sont présentés dans le Tableau 3.1.

Tension [V/ENH]	C(Cl ⁻) [mol/L]	Couleur du dépôt	Adhérence	Masse du dépôt [mg]
-1.5	0	grise	oui	insignifiant
-1.6				
-1.7				
-1.5	0.5	grise	oui	insignifiant
-1.6		noire	non	
-1.7				
-1.5	1	noire	non	insignifiant
-1.6				10
-1.7				

Tableau 3.1- Dépôts obtenus en fonction des tensions appliquées et de la présence en ions chlorures sur les supports en or et nickel. La solution est agitée à 1300 trs/min et le pH est fixé à 2. La durée d'électrodéposition est de 10 min. On a varié les concentrations en ions chlorures de 0 mol/L à 1 mol/L et la tension de -1.5 V/ENH à -1.7 V/ENH

Les observations sont identiques pour le support en or et celui en nickel.

La présence des ions chlorures dans la solution favorise la réduction de gallium. En effet, de -1.5 V/ENH à -1.7 V/ENH, la quantité de gallium augmente avec la concentration en chlorure mais en contre-parti l'adhérence du dépôt au support est moins bonne. Pour une tension appliquée de -1.6 V/ENH à -1.7 V/ENH avec une concentration en ions chlorures de 1 mol/L, 10 mg de gallium ont pu être déposés ce qui n'est pas le cas en absence d'ions chlorure. Ces résultats confirment l'allure des courbes voltampérométriques du gallium qui montrent une réduction du gallium de Ga³⁺ à Ga lorsque la concentration en ions chlorures dépassent 1 mol/L.

Les ions chlorures permettent de favoriser la cinétique de réduction du gallium à une tension entre -1.6 V/ENH et -1.7 V/ENH. La tension de -1.6 V/ENH est finalement choisie car plus proche du potentiel moyen de dépôt du nickel déterminé par voltampérométrie.

3.1.2 Dépôts de nickel

Afin de se placer en milieu chlorure, le chlorure de nickel (*Sigma-Aldrich*, pureté de 98%) a été choisi pour l'élaboration de l'électrolyte. Après chaque électrodéposition d'une durée de 10 min sur les supports en or et en nickel, on a vérifié la présence d'un dépôt de nickel, noté sa couleur, pesé sa masse et vérifié son adhérence. La nature du support (or ou nickel) n'influence pas les résultats exposés au Tableau 3.2.

C(Ni ²⁺) [mol/L]	C(Cl ⁻) [mol/L]	Présence du dépôt ?	Adhérence	Couleur du dépôt	Masse du dépôt [mg]
0.1	0.2	oui	oui	grise	5.60
0.25	0.5	oui	oui	grise	15.2
0.5	1	oui	non	noire	-

Tableau 3.2- Dépôts réalisés en fonction de concentrations en chlorure de nickel sur les supports en or et nickel. La solution est agitée à 1300 trs/min, le pH et la tension sont fixés respectivement à 2 et -1.6 V/ENH. La durée d'électrodéposition est de 10 min. On a utilisé le chlorure de nickel que l'on a fait varier 0.1 mol/L, 0.25 mol/L et 0.5 mol/L

Avec 0.1 mol/L et 0.25 mol/L de chlorure de nickel (soit 0.2 mol/L et 0.5 mol/L en ions chlorures), les dépôts de couleur grise adhèrent. La masse du dépôt augmente avec la concentration de 5.6 mg à 15.2 mg soit environ 3 fois plus. En utilisant 0.5 mol/L de chlorure de nickel (et donc 1 mol/L en ions chlorures), les dépôts sont noirs et n'ont pas adhéré aux supports. La couleur noire du dépôt est le signe de la présence d'hydroxyde de nickel, la réduction de l'eau en compétition avec la réduction du nickel est cinétiquement avantagée en présence d'ions chlorure [50] [52]. Ces ions augmentent en effet la conductivité de la solution et donc facilitent le passage du courant.

3.1.3 Conclusion

Ces expériences d'électrodéposition nous permettent donc de choisir une tension à appliquer de -1.6 V/ENH pour une vitesse d'agitation à 1300 trs/min et un pH de 2 qui favorisent la réduction de gallium (c'est ce qui a été prédit par le voltampérogramme de gallium sur le support en or et sur le support en nickel, cf. 2.1.2.7.3). Les ions chlorures vont influencer la cinétique du dépôt. Il s'agit maintenant d'évaluer l'importance des autres paramètres : proportions de Ga/Ni, support utilisé, température et distance entre les électrodes de travail et auxiliaire. Les comportements de dépôts de gallium et nickel sur le support en or et sur le support en nickel sont similaires. Les expériences sont donc réalisées en parallèle sur les deux types de supports puis les dépôts caractérisés par MEB, DRX et ICP-optique.

3.2 Réalisation d'alliages de gallium et nickel sur un support épais

3.2.1 Comparaison de dépôts déposés sur deux supports : or et nickel

Pour une tension de -1.6 V/ENH, les expériences sont réalisées selon les paramètres donnés dans le Tableau 3.3. Les dépôts sont pesés et analysés avec MEB (JEOL JSM-5800LV), EDX, DRX et ICP-optique.

C(Ga^{3+}) [mol/L]	C(Ni^{2+}) [mol/L]	C(Cl^-) [mol/L]	Δt [min]	Température de la solution [°C]	Tension [V/ENH]	Agitation de la solution [trs/min]	Distance entre cathode et anode [cm]	pH
0.35	0.175	0.35	60	18	-1.6	1300	0.5	2
0.35	0.175	0.35	120					

Tableau 3.3- Paramètres d'électrodéposition à réaliser pour avoir un alliage sur le support en or et sur le support en nickel

La masse de dépôts sur le support en or et sur le support en nickel sont proches quelle que soit la durée d'électrodéposition. Ainsi, les cinétiques de réduction de gallium et nickel sur les supports sont semblables.

La cinétique n'est pas un paramètre qui permet de sélectionner le support (or ou nickel). Afin de mieux appréhender d'éventuelles différences, l'analyse par MEB (JEOL JSM-5800LV) a été réalisée pour caractériser l'état de surface des dépôts et la technique EDX pour connaître la proportion atomique en gallium dans l'alliage.

En conclusion, pour une concentration en sulfate de gallium à 0.35 mol/L et en chlorure de nickel à 0.175 mol/L, l'alliage contient en pourcentage atomique de 63% en gallium (que ce soit sur le support en or et sur le support en nickel) et cela correspond à la proportion atomique de la phase de Ga_3Ni_2 [18]. Ces deux pourcentages n'ont pas varié en fonction de la durée d'électrodéposition de 1h ou 2h.

Les photos avec deux grossissements, x200 et x700, avec MEB (JEOL JSM-5800LV) pour voir l'état surfacique des dépôts sur le support en or et sur le support en nickel sont présentées sur la Figure 3.1

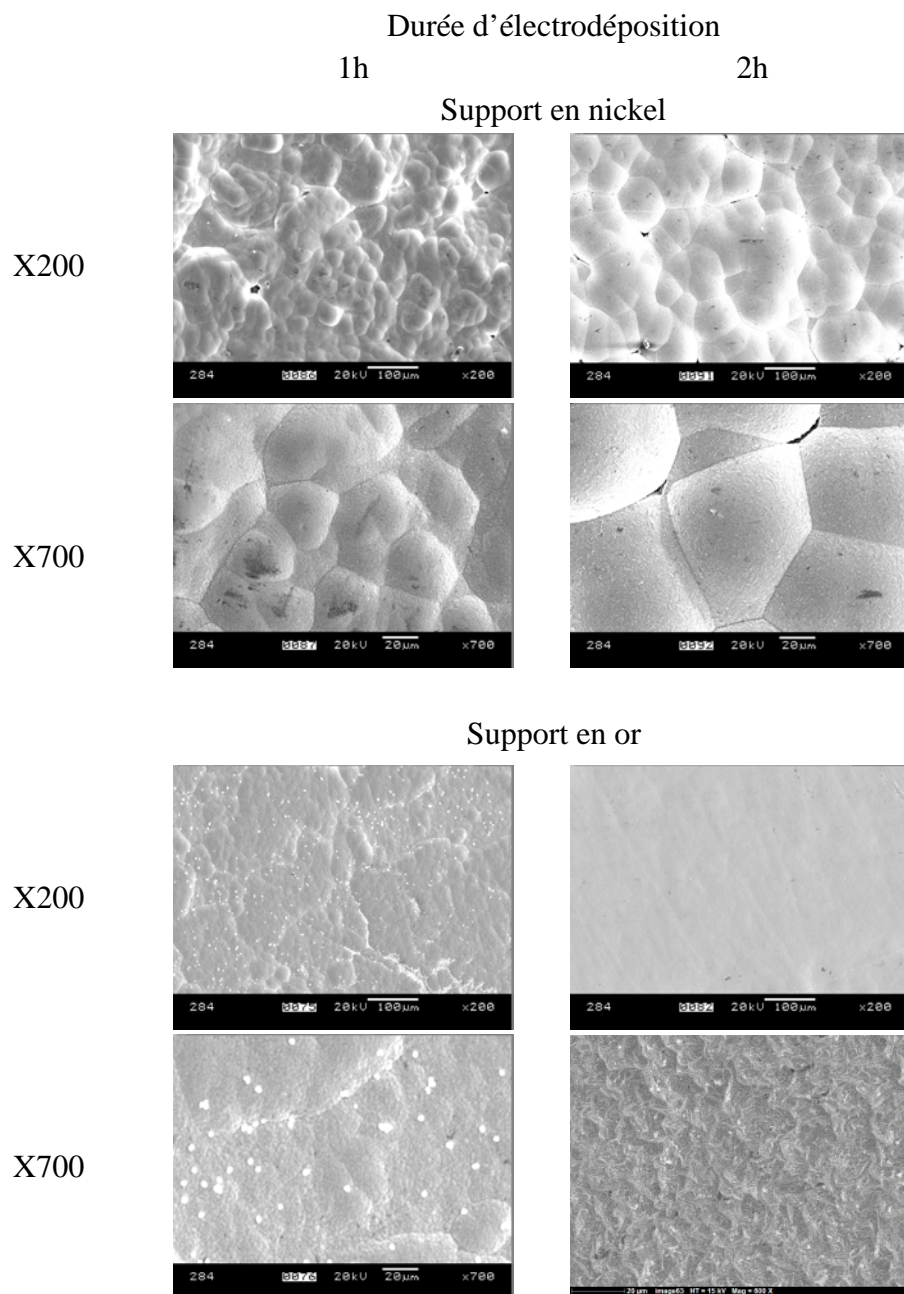


Figure 3.1- Photos des dépôts sur le support en or et sur le support en nickel. Les photos ont été obtenues avec 2 grossissements, x200 et x700. Ces dépôts ont été réalisés à partir de la solution contenant 0.35 mol/L en sulfate de gallium et 0.175 mol/L en chlorure de nickel

La morphologie du dépôt change en passant du support en nickel à celui en or. En effet, les grains sur le support en nickel sont nettement plus arrondis et boursoflés, appelés trivialement « choux-fleurs ». Ils grossissent avec la durée d'électrodéposition. Ces grains sont reliés par des joints et des pores sont parfois observées entre les grains. Ces défauts sont absents sur le support en or comme on peut le voir sur la Figure 3.1 et à la Figure 3.2.

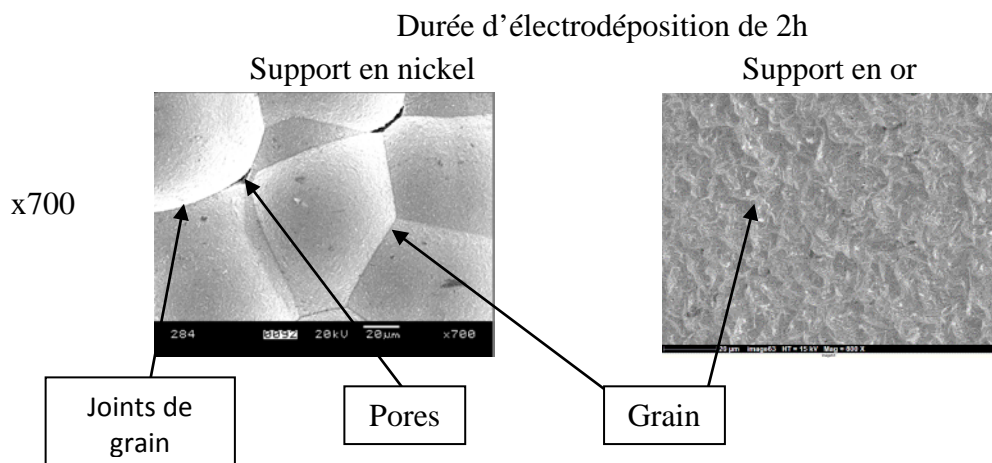


Figure 3.2- Les grains, pores et joints de grain pour les dépôts réalisés sur le support en nickel (photo de gauche) et sur le support en or (photo de droite)

Sous irradiation, les contraintes thermiques et de pression sur la cible sont importantes, le dépôt sur le support en nickel présente des fragilités au niveau des joints de grain pouvant conduire à des ruptures. L'utilisation du support en nickel n'est donc pas possible

Il nous reste donc à confirmer par DRX la phase obtenue sur le support en or.

3.2.1.1 Analyse par DRX

Les conditions expérimentales d'enregistrement sont indiquées dans le Tableau 3.4.

Longueur d'onde (\AA)	Cu $K_{\alpha 2}$, $\lambda = 1.54439$
État d'échantillon	Solide et métal
Domaine angulaire exploré	25° - 110°
Pas d'enregistrement	0.01°
Durée du pas	2s

Tableau 3.4- Conditions d'enregistrement du diagramme de diffraction X

Le diagramme de diffraction de la couche déposée obtenu à partir de la solution contenant 0.35 mol/L de sulfate de gallium et 0.175 mol/L de chlorure de nickel après 1h et 2h sur le support en or et la comparaison des hauteurs de pics indexés théorique et expérimental sont représentés à la Figure 3.3 et au Tableau 3.5.

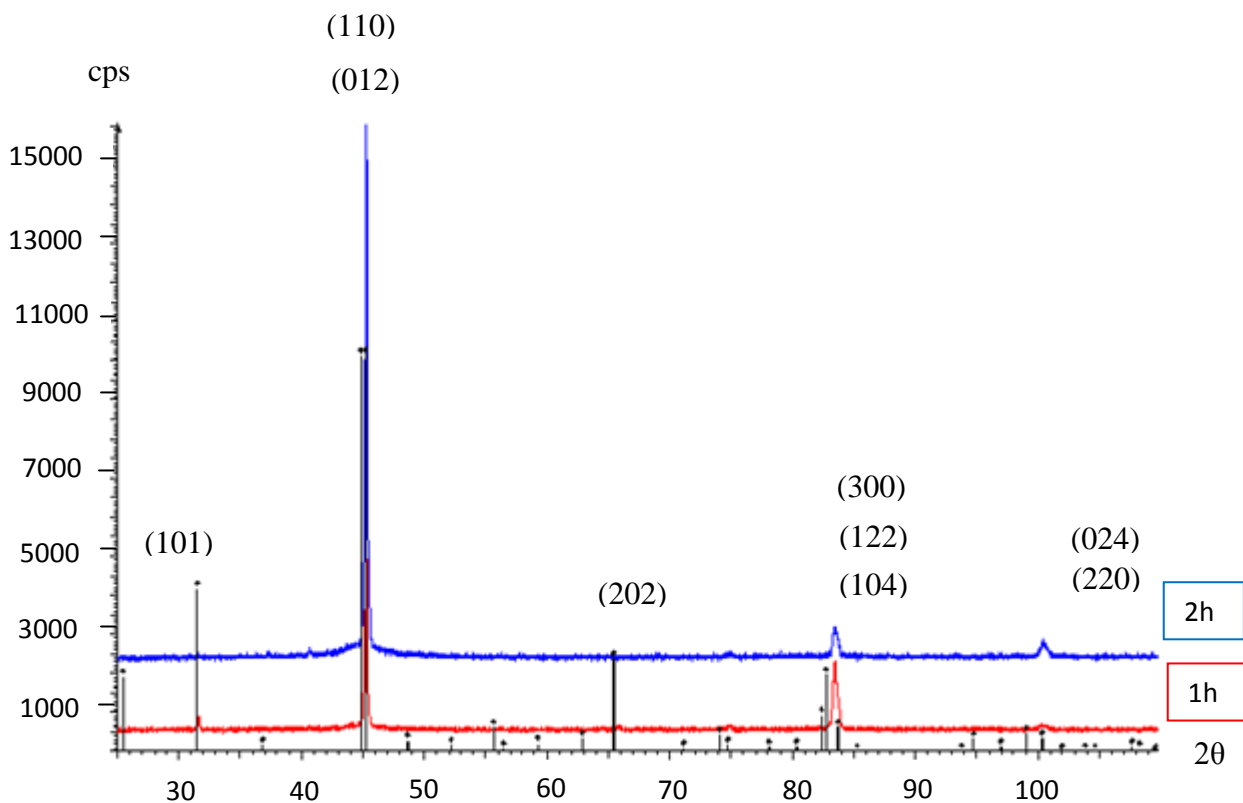


Figure 3.3- Diffractogramme de dépôts sur le support en or à partir de la solution contenant 0.35 mol/L de gallium et 0.175 mol/L de chlorure de nickel. La courbe rouge a été obtenue avec le dépôt réalisé pendant 1h et la bleue avec celui réalisé pendant 2h. Les pics noirs sont les pics caractéristiques de la phase de Ga₃Ni₂ (fiche ICPDF n°03-065-7366)

2θ [°]	(hkl)	Intensité théorique	Hauteur du pic théorique [cm]	Hauteur du pic expérimental [cm]	
				1h	2h
31.361	(101)	409	1.9	0.2	-
44.716	(110)	998	4.5	6	6
45.169	(012)	999	4.5	6	6
65.442	(202)	234	1.1	0.1	-
82.427	(300)	92	0.5	1.2	0.4
82.749	(122)	192	1		0.4
83.715	(104)	62	0.4		0.4
99.068	(220)	46	0.25	0.1	0.2
100.365	(024)	33	0.15	0.1	0.2

Tableau 3.5- Comparaison des hauteurs de pics indexés théorique et expérimental

Les pics indexés correspondent à la phase de Ga₃Ni₂ avec une orientation préférentielle. En effet, les intensités relatives des pics observées ne sont pas dans le même rapport que celles données par la fiche ICPDF n°03-065-7366. Cette phase reste constante dans le temps. La raie élargie observée pour 2θ = 45° correspond aux pics de diffraction des plans (012) et (110).

Des pics de la même famille de plans, soient (024) et (220), sont observés pour la raie élargie à $2\theta = 100^\circ$. Les intensités relatives des raies venant des plans de type (012) et (110) supérieures à celles données par la littérature (Tableau 3.5) laissent à penser qu'il y a une orientation préférentielle de la phase obtenue suivant cette famille de plans lors de la cristallisation avec nos paramètres d'électrodéposition. Les raies correspondant aux plans (101) et (202) qui se trouvent respectivement à 31° et 65° ont leur intensité relative bien inférieure à celle fournie par la fiche ICPDF pour ce type de phase (Tableau 3.5). Enfin, une raie élargie, due à la diffraction sur les plans de type (300), (122) et (104), est observée à $2\theta = 84^\circ$. Une déconvolution permettant de différencier la part de signal apportée par chacun est impossible y compris pour $2\theta = 100^\circ$. Enfin certaines raies sont absentes : éteintes ou perdues dans le bruit de fond

La profondeur analysée par EDX est de l'ordre du micron et celle par DRX peut aller jusqu'à quelques centaines du micron. Les informations sur la proportion en gallium et en nickel ne sont pas complètes en utilisant ces techniques car elles sont limitées uniquement sur une certaine profondeur et non dans l'ensemble du dépôt. Pour avoir une information volumique sur la proportion atomique moyenne du gallium dans le dépôt, les échantillons dissouts sont analysés par ICP-optique après dissolution.

3.2.1.2 Analyse par ICP-optique

Les dépôts obtenus à partir de la solution contenant 0.35 mol/L de sulfate de gallium et 0.175 mol/L de chlorure de nickel ont été dissouts à partir d'un mélange acide sulfurique, acide nitrique 5 mol.L⁻¹ en chauffant à 150°C. Les solutions obtenues ont été analysés par ICP-optique après dilution. Le pourcentage atomique en gallium est donné dans le Tableau 3.6 .

solution	0.35 mol/L Ga ³⁺ et 0.175mol/L Ni ²⁺	
Durée d'électrodéposition [h]	1	2
Quantification de gallium en % atomique sur le support en or	60 ± 2	60 ± 2
Proportion en % atomique de la phase de Ga ₃ Ni ₂	60	60

Tableau 3.6- Valeur de quantité de gallium en pourcentage atomique de dépôts déposés sur le support en or. La concentration dans la solution est 0.35 mol/L de sulfate de gallium et 0.175 mol/L de chlorure de nickel

Les pourcentages atomiques mesurés confirment les résultats précédents : la phase obtenue est Ga₃Ni₂. De plus, cette proportion est indépendante du temps.

3.2.1.3 Conclusion

On a obtenu la phase de Ga₃Ni₂ sur le support en or et en nickel pour une solution à 0.35 mol/L de sulfate de gallium et 0.175 mol/L de chlorure de nickel. Les caractéristiques surfaciques de cette phase ne changent pas dans le temps jusqu'à 2h d'électrodéposition. Les

dépôts sur le support en nickel ont des pores entre les joints de grain. Ces pores sont absents sur le support en or. Ce dernier est donc logiquement choisi.

3.2.2 Optimisation des paramètres pour des dépôts inférieurs à 2 heures

Nous avons vu précédemment que le support en or a permis d'avoir une bonne qualité du dépôt et d'obtenir la phase de Ga_3Ni_2 pour des concentrations de 0.35 mol/L en sulfate de gallium et 0.175 mol/L en chlorure de nickel. Faire varier la concentration en gallium et en nickel et le rapport entre les concentrations en gallium et en nickel peut permettre de modifier la proportion de l'alliage et la cinétique. La concentration maximale qu'on peut atteindre est 0.5 mol/L en gallium, au-delà il est difficile de solubiliser le gallium pour le pH voulu. La température de la solution peut également jouer sur la cinétique de réaction, son influence a été étudiée.

Le Tableau 3.7 résume les expériences réalisées pendant 2h pour optimiser la température du dépôt et les concentrations en gallium et nickel dans l'électrolyte. La proportion atomique obtenue à chaque expérience est ajoutée dans ce tableau.


C(Ga^{3+})	C(Ni^{2+})	C(Cl^-)	T°C solution	Masse du dépôt [mg]	MEB-EDX [at% Ga]	Photo du dépôt
0.35	0.175	0.35	18	70	$60 \pm 2\%$	
0.5	0.25	0.5	18	90	$65 \pm 2\%$	
0.5	0.25	0.5	40	200	$62 \pm 2\%$	
0.5	0.5	1	40	250	$62 \pm 2\%$	
0.2	0.2	0.4	40	100	$61 \pm 2\%$	

Tableau 3.7- Variation de concentrations de 0.35 mol/L à 0.5 mol/L de sulfate de gallium et de 0.175 mol/L à 0.5 mol/L de chlorure de nickel. La durée d'électrodéposition est fixée à 2h. On a fait varier la température de 18°C à 40°C. Les dépôts sur le support en or ont été pesés et analysés par EDX. Une photo des différents dépôts a été prise et est identique pour toutes les expériences

Pour les différentes concentrations en électrolyte, les proportions atomiques de gallium varient entre $60\% \pm 2\%$ et $65\% \pm 2\%$ selon les paramètres : cela semble correspondre à une phase proche de Ga_3Ni_2 . Pour le cas de concentrations équimolaires en gallium et nickel à 0.2 mol/L et 0.5 mol/L, une co-déposition anormale est observée [35]. En effet à partir d'un électrolyte avec une concentration égale en gallium et nickel, la réduction de nickel étant favorisée devant celle de gallium, on devrait « normalement » avoir plus de nickel que de gallium dans le dépôt. Or la proportion en nickel n'augmente pas. Ainsi la cinétique du dépôt de gallium par rapport au nickel est plus rapide.

La cinétique de réduction métallique a augmenté avec la température. En effet, pour une concentration en sulfate de gallium de 0.25 mol/L et en chlorure de nickel de 0.5 mol/L, la

masse de dépôts a augmenté de 90 mg à 200 mg, soit presque 100 mg de plus, en passant respectivement de 18°C à 40°C.

En augmentant la concentration initiale en gallium et nickel dans l'électrolyte, l'épaisseur du dépôt obtenu augmente également, tous les autres paramètres étant identiques par ailleurs. D'autre part, la quantité de chlorure de nickel en solution impacte également la vitesse du dépôt, en multipliant la concentration en chlorure de nickel par 2, le dépôt est 1.25 fois plus épais.

Ainsi, l'augmentation de la température et des concentrations a permis d'accélérer la cinétique de réduction de gallium et nickel.

Enfin, à partir de la concentration de 0,2 mol/L en gallium et nickel, l'augmentation de concentrations en gallium et nickel en solution ne modifie pas de manière significative la proportion atomique de gallium dans l'alliage. Ces résultats conduisent dans un premier temps à choisir la concentration de 0.5 mol/L de gallium et nickel (1 mol/L en ions chlorures).

L'épaisseur du dépôt a été estimée au chapitre 4, elle doit atteindre 520 μm qui correspond à une masse de 900 mg en se basant sur une densité théorique de 7.1 g/cm^3 [55] pour une surface de 2.4 cm^2 . Pour répondre à cet objectif, il faut augmenter la durée d'électrodéposition.

On a deux possibilités afin d'électrodéposer pendant un temps plus long : sans changer d'électrolyte ou en le renouvelant tous les x heures.

3.2.3 Electrodéposition d'alliage de gallium et nickel d'une durée supérieure à 2h

On a fixé la tension à -1.6 V/ENH, le pH à 2, la température à 40°C, la distance entre la cathode et l'anode à 0.5 cm et l'agitation de la solution à 1300 trs/min pour ces électrodépositions.

3.2.3.1 Sans changement de la solution

Pour avoir une épaisseur significative d'alliage de Ga_3Ni_2 , il faut électrodéposer pendant plusieurs heures. Le milieu s'appauvrit alors en cations métalliques et davantage en Ga^{3+} qu'en Ni^{2+} rendant les conditions expérimentales différentes au cours du temps. Afin de vérifier l'influence de l'appauvrissement du milieu sur le dépôt, deux expériences reprenant les conditions initiales suivantes : une concentration de 0.5 mol/L en sulfate de gallium et en chlorure de nickel et après 8 heures de dépôt de 0.21 mol/L en sulfate de gallium et 0.30 mol/L de chlorure de nickel ont été réalisées. Chaque dépôt est représenté dans la Tableau 3.7.


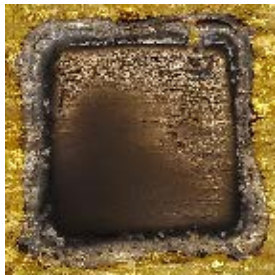
Électrodéposition avec un électrolyte de concentration correspondant à	À t=0 Soit 0.5 mol/L de Ga^{3+} et Ni^{2+}	À t=8h Soit 0.21 mol/L de Ga^{3+} et 0.30 mol/L Ni^{2+}
Photos des dépôts réalisés après une heure d'électrodéposition		

Figure 3.4- Photos des dépôts après 1h d'électrodéposition. Le dépôt de la photo de gauche a été réalisé pour une concentration de 0.5 mol/L en chlorure de nickel et sulfate de gallium et celui de la droite pour un électrolyte de concentration 0.21 mol/L de Ga^{3+} et 0.30 mol/L Ni^{2+} correspondant aux caractéristiques de l'électrolyte après 8 heures de dépôt

Sur la Figure 3.4, le dépôt réalisé dans des conditions identiques à celles présentées après 8 heures n'est plus homogène. Il est évident que laisser la solution s'appauvrir ne permet pas de réaliser des dépôts de bonne qualité. Il faut impérativement maintenir les concentrations en gallium et nickel aux conditions initiales. Pour cela, il est nécessaire d'ajouter à intervalle de temps réguliers les espèces électroactives dans la solution. Afin de savoir à quelle fréquence on doit les ajouter dans l'électrolyte, 3 différentes durées d'électrodéposition ont été réalisées, 1h, 2h et 4h. La Figure 3.5 montre l'évolution de la masse de dépôts en fonction de la durée d'électrodéposition. Les incertitudes relatives sur la masse, de l'ordre de 0.01 %, sont faibles et ne sont pas visibles dans la figure ci-après.

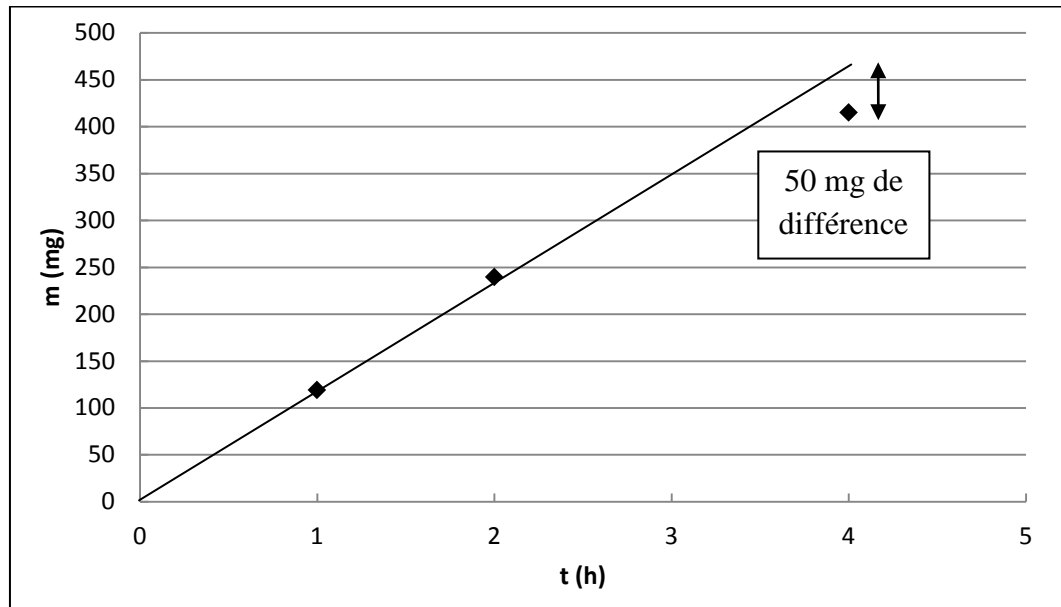


Figure 3.5- Évolution de la masse du dépôt de Ga/Ni en fonction de la durée d'électrodéposition sur le support en or

Les dépôts ont tous la même phase de Ga_3Ni_2 vérifiée par ICP-optique. La cinétique de réduction de gallium et nickel ralentit à partir de 2h d'électrodéposition comme on peut le voir à la Figure 3.5. Ainsi après 2 heures de dépôt, l'appauvrissement en gallium et nickel n'est pas négligeable. Afin d'obtenir un alliage de la masse de 900 mg, il convient d'ajouter toutes les 2h 0.079 mol/L de sulfate de gallium et 0.051 mol/L de chlorure de nickel. Ces valeurs ont été obtenues à partir de la formule ci-dessous :

$$C_{\text{restant}} = C_{\text{initiale}} - \frac{(m_{\text{initiale}})_{\text{en solution}} - m_{\text{déposée}}}{VM} \quad (3.1)$$

$(m_{\text{initiale}})_{\text{en solution}}$: la masse de gallium ou de nickel à l'instant 0 dans la solution [g] ;

$m_{\text{déposée}}$: la masse du dépôt à $t = 2\text{h}$ [g] ;

V : le volume de la solution ($V = 30\text{ mL}$) ;

M : la masse molaire du composé Ga_3Ni_2 en (g/mol) ($M_{\text{Ga}} = 69.723\text{ g/mol}$ et $M_{\text{Ni}} = 58.693\text{ g/mol}$) ;

C_{initiale} : la concentration de gallium ou de nickel dans la solution à l'instant 0 [mol/L].

La masse du gallium dans le dépôt a été déterminée en appliquant la proportion massique de la phase de Ga_3Ni_2 de 64% en gallium et de 36% en nickel [18].

Les dépôts jusqu'à 8h ont donc été réalisés dans ces conditions. Les masses de dépôts en fonction de la durée d'électrodéposition sont présentées à la Figure 3.6. Les incertitudes relatives sur la masse de l'ordre de 0.01 % sont faibles et ne sont pas visibles dans la figure ci-dessous.

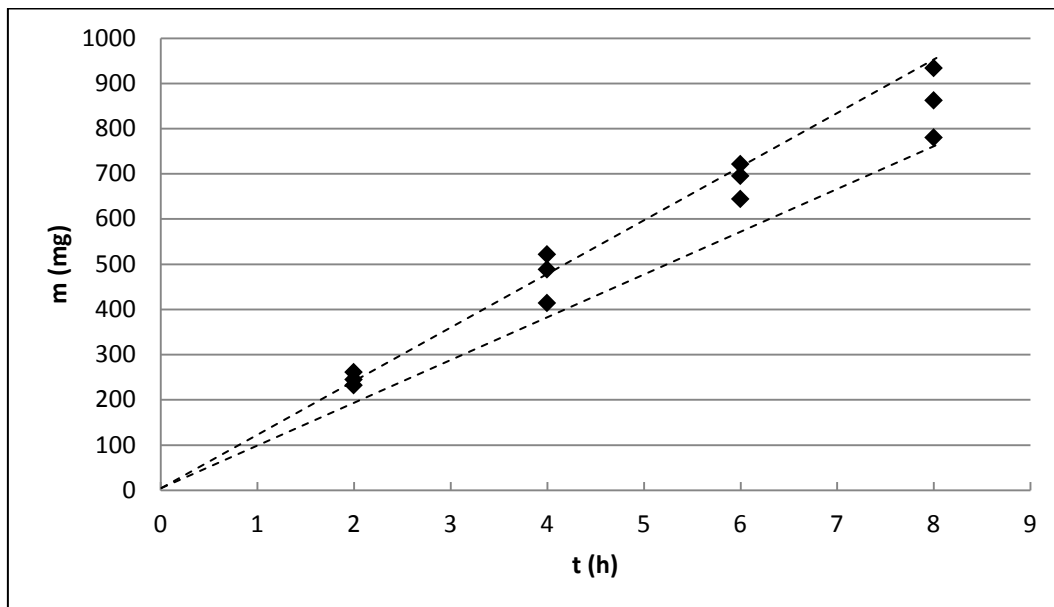


Figure 3.6- Électrodéposition de dépôts sur le support en or. La concentration en sulfate de gallium et en chlorure de nickel est 0.5 mol/L. La concentration en sulfate de gallium à 0.079 mol/L et en chlorure de nickel à 0.051 mol/L est ajoutée tous les 2h

Une grande dispersion des résultats obtenus est observée. En effet, la masse obtenue au bout de 8 heures varie de 780 mg à 930 mg soit plus de 100 mg de différence selon les expériences. La répétabilité n'est donc pas suffisante pour une utilisation de ce procédé en routine.

Les courbes d'ampérométrie correspondant à la réalisation de la Figure 3.6 sont représentées à la Figure 3.7.

La densité du courant chute à partir de 6h au moment où on a ajouté la 3^{ème} fois 0.079 mol/L en sulfate de gallium et 0.051 mol/L en chlorure de nickel. Les chutes observées de 2h et 4h sont faibles mais elles montrent bien que les ajouts de ces cations influencent le courant entre la cathode et la solution.

Des précipités se sont formés progressivement à partir de 2h d'électrodéposition. À 6h, la solution est devenue opaque (Figure 3.8).

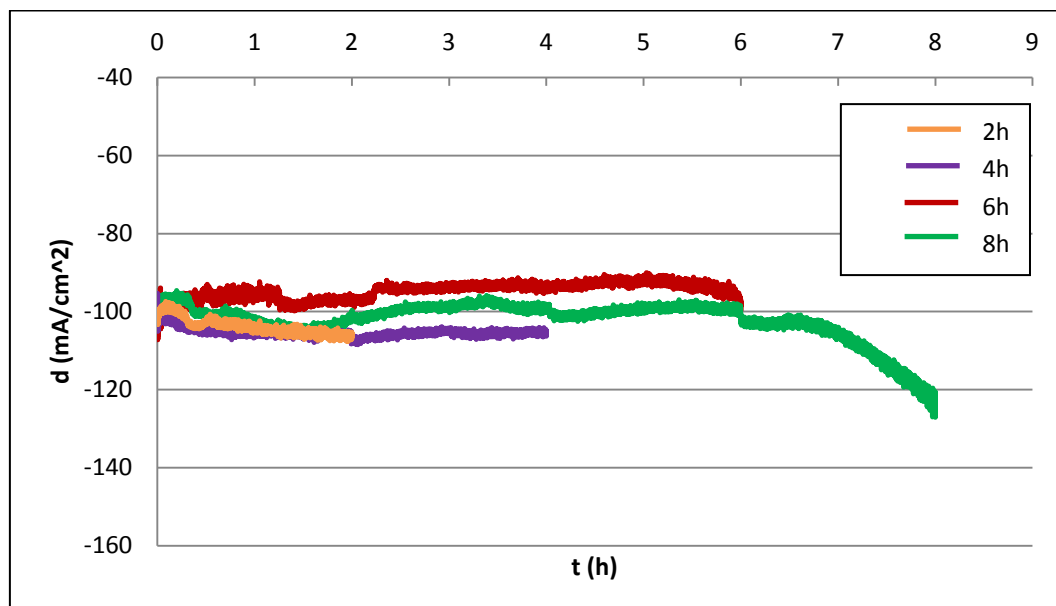


Figure 3.7- Courbes d'ampérométrie de 2h, 4h, 6h et 8h d'électrodéposition. La concentration en sulfate de gallium et en chlorure de nickel est 0.5 mol/L. La concentration en sulfate de gallium à 0.079 mol/L et en chlorure de nickel à 0.051 mol/L est ajoutée tous les 2h

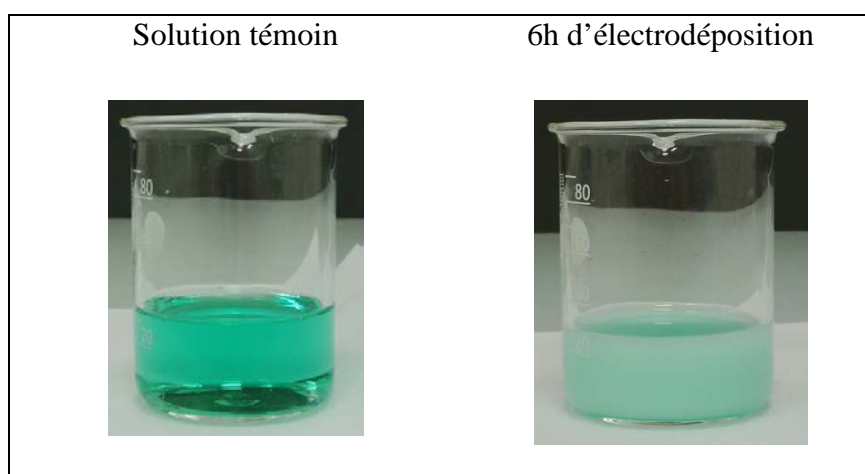


Figure 3.8- Photo de béchers contenant la solution de sulfate de gallium et de chlorure de nickel. La photo de gauche est la solution initiale et celle de droite de la solution opaque au bout de 6h d'électrodéposition

Le précipité a été analysé à l'ICP-optique révélant la présence unique du gallium. Il semblerait que ce soit un hydroxyde de gallium formé à l'interface entre l'électrode de travail et la solution. En effet, à cette interface, il y a eu une réduction de l'eau et donc un pH supérieur à 3 localement. D'après le diagramme de prédominance des espèces en solution (voir au chapitre 2 de la Figure 2.3), l'hydroxyde de gallium se forme dès pH 2.5. Ainsi, ce précipité s'accumule au cours de la réaction d'électrodéposition rendant la solution opaque.

Le précipité formé au cours du temps peut expliquer la dispersion des valeurs de masse obtenue et la chute du courant. D'autres phénomènes peuvent expliquer cette dispersion. La microscopie électronique à balayage (JEOL JSM-5800LV) met en évidence l'accumulation de pores en surface avec le temps. Les alliages de Ga_3Ni_2 sont présentés sur la Figure 3.9 avec la proportion atomique du gallium mesurée par EDX.

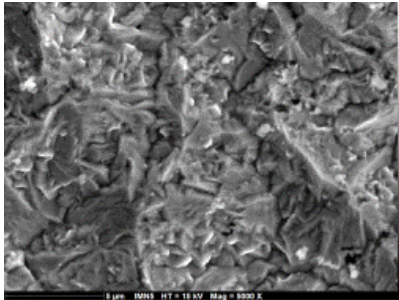
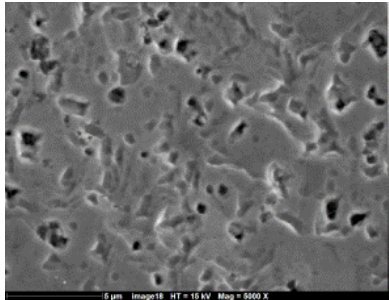
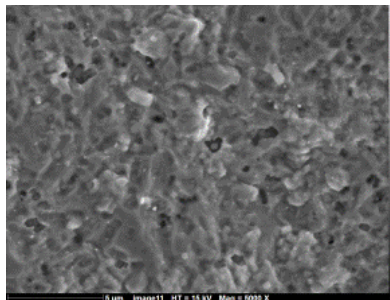
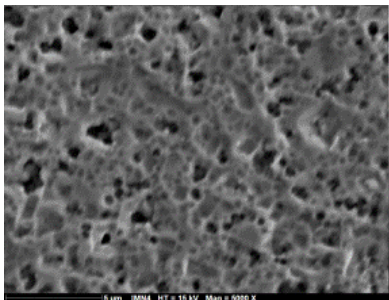
x5000	2h		6h	
	4h		8h	
Proportion atomique en gallium [%]	62 ± 2			

Figure 3.9- Photos de dépôts sur le support en or après 2h, 4h, 6h et 8h d'électrodéposition prises par MEB (JEOL JSM-5800LV). Les photos ont été obtenues avec un grossissement de x5000 et analysés par EDX. Ces dépôts ont été réalisés à partir de la solution contenant 0.5 mol/L de sulfate de gallium et de chlorure de nickel

Bien que la proportion atomique en gallium reste constante et homogène sur la surface de la couche, $62\% \pm 2\%$, la quantité de pores augmente à chaque pallier de deux heures. Or, le sulfate de gallium et le chlorure de nickel sont ajoutés toutes les deux heures. Sur la Figure 3.10, le MEB (JEOL JSM-7600F) photographie les surfaces des dépôts grossies à x10000 et x20000 après 6h d'électrodéposition.

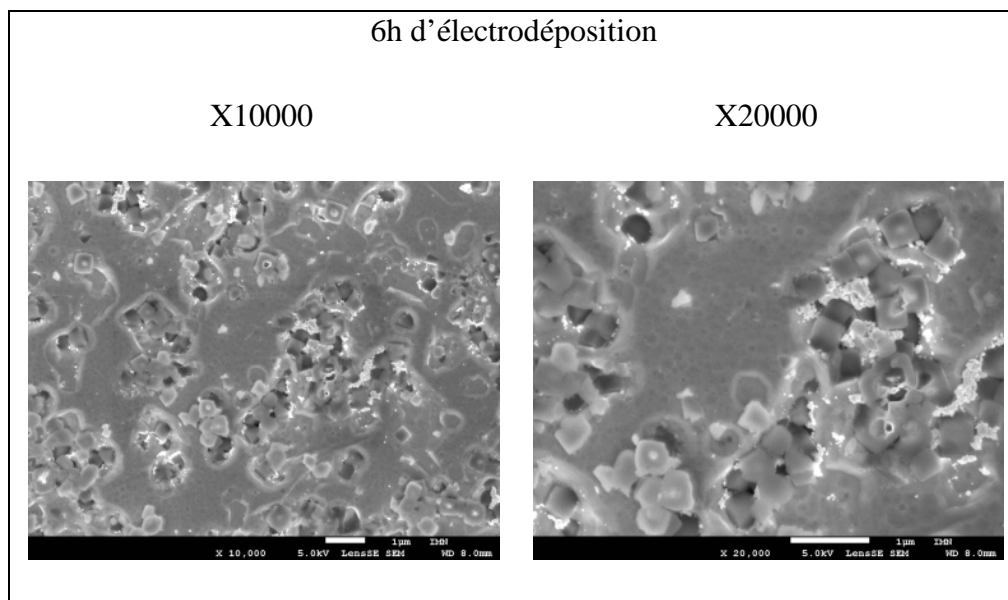


Figure 3.10- Photos avec 2 grossissements, x10000 et x20000, avec MEB (JEOL JSM-7600F) du dépôt après 6h d'électrodéposition sur le support en or

Les pores sont remplis de cristallites de forme cubique. L'EDX couplé au MEB (JEOL JSM-7600LV) cartographie et analyse les surfaces des cristallites observés. La Figure 3.11 montre ces cartographies et le spectre associé.

L'analyse par EDX montre la présence de gallium et nickel dans ces cristallites mais révèle également la présence d'oxygène et soufre (cf. Figure 3.11). Ces inclusions inexistantes avant le premier ajout de sulfate de gallium deviennent de plus en plus nombreuses à la surface de la couche au fur à mesure des ajouts. Ces ajouts entraînent une élévation de la concentration en sulfate dans l'électrolyte depuis 0.75 mol/L pour atteindre 1.1 mol/L lors du dernier ajout de sulfate de gallium (après 6h d'électrodéposition). Un article de F.J. Fabri Miranda et al. [63] sur l'électrodéposition de Zn-Ni met en évidence l'inclusion de ces espèces de soufre et d'oxygène dans des dépôts. Cette formation de cristallites en surface est favorisée par un pH plus élevé à l'interface (autour de 2.5-3) et par une croissance de la quantité des sulfates en solution.

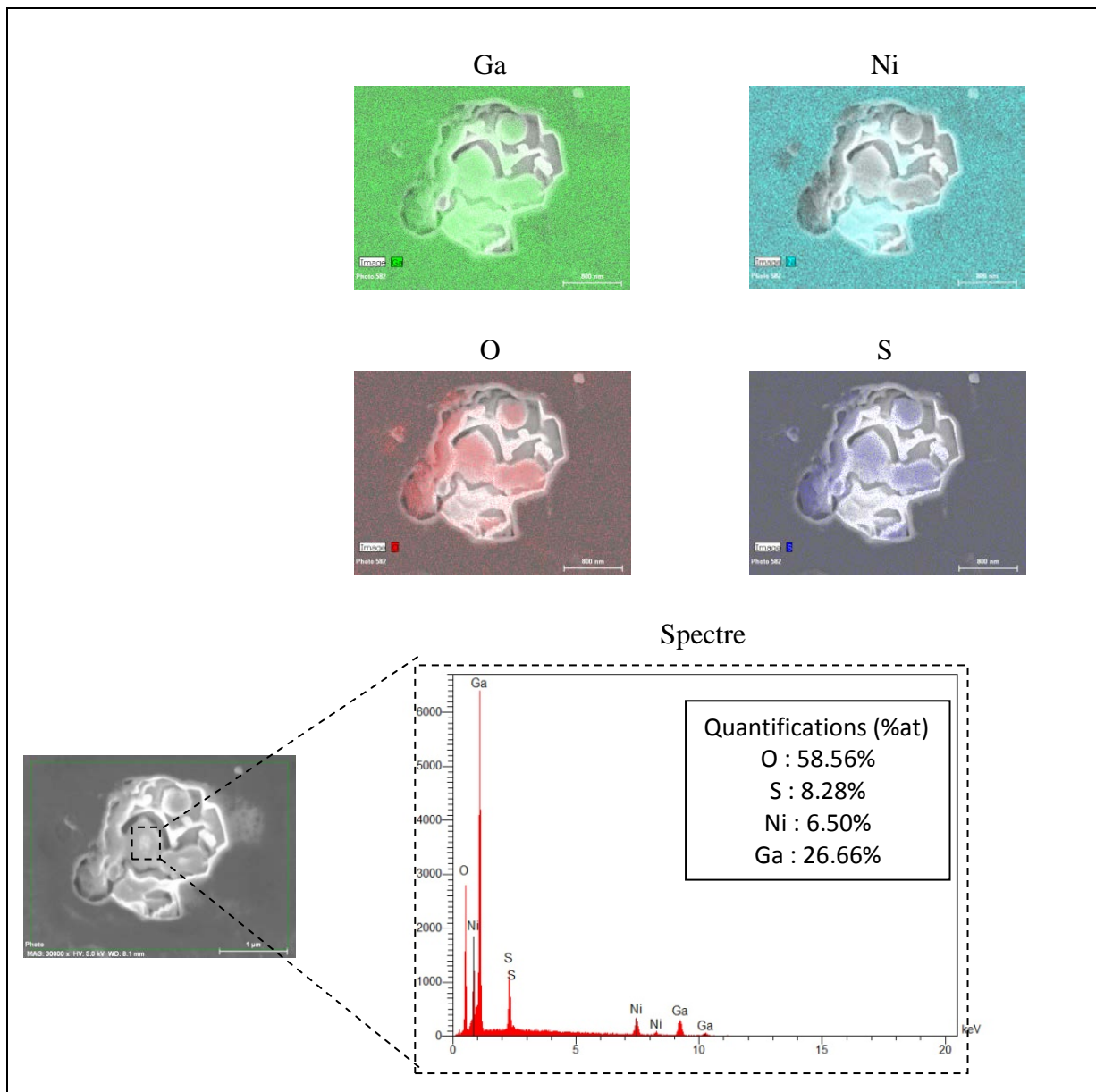


Figure 3.11- Cartographies et analyse par EDX sur la surface du dépôt avec des pores remplis de cubes

La dispersion des valeurs des masses déposées (Figure 3.6) et la chute du courant (Figure 3.7) sont probablement dues aux précipités d'hydroxyde de gallium et à l'augmentation de la concentration des ions sulfates dans la solution provoquant l'inclusion d'impuretés sur la couche de Ga_3Ni_2 .

3.2.3.1.1 Conclusion

Électrodéposer l'alliage à partir de la solution contenant 0.5 mol/L de sulfate de gallium et chlorure de nickel sans changer la solution est possible. Des ajouts de sulfate de gallium et de chlorure de nickel sont nécessaires afin de contrôler les concentrations en gallium et nickel (Figure 3.4 et Figure 3.5). Cependant un précipité se forme localement à l'interface de l'électrode de travail et de la solution. En effet, l'eau a été réduite à l'électrode de travail et

cette réduction provoque une augmentation locale de pH conduisant à la précipitation d'hydroxyde de gallium (Figure 3.8).

La proportion atomique en gallium obtenue est proche de celle de la phase de Ga_3Ni_2 (Figure 3.9). Bien que tous les dépôts aient adhéré au support en or, leurs aspects diffèrent en fonction de la durée d'électrodéposition. Des inclusions (Figure 3.9 et Figure 3.10) apparaissent avec l'ajout de sulfate de gallium et de chlorure de nickel. Ces cristallites piégées contiennent de l'oxygène, du gallium, du soufre et du nickel (Figure 3.11). L'oxygène et le soufre sont des impuretés qui doivent être éliminés.

Ces conditions opératoires ne permettent donc pas de garantir une répétabilité suffisante pour l'élaboration de cible à irradier.

Changer la solution contenant 0.5 mol/L de sulfate de gallium et de chlorure de nickel tous les x heures devrait permettre d'éliminer le précipité et d'éviter les formations de soufre et oxygène. La durée limite d'électrodéposition est 2h. Tous les 2 heures, le support est tourné de 90° et ainsi de suite. Ce changement d'angle permet d'uniformiser la géométrie du dépôt.

3.2.3.2 Changement de la solution

3.2.3.2.1 Influence du champ appliqué

Les premières expériences réalisées en changeant de solution ont conduit à la formation de dendrites lors du renouvellement de la solution au bout de deux heures. Ces dendrites étant le plus souvent dues à une cinétique de réaction trop rapide [35] [64] [65], une première solution pouvait consister à diminuer la concentration en sulfate de gallium et chlorure de nickel en solution. Cependant, cet effet apparait pour des concentrations allant de 0.5 mol/L à 0.2 mol/L. Un dépôt ayant des dendrites, réalisé à partir de la solution contenant 0.5 mol/L, est présenté sur la Figure 3.12.



Figure 3.12- Formation de dendrites après changement d'électrolyte à la concentration de 0.5 mol/L en sulfate de gallium et chlorure de nickel

Les courbes d'ampérométrie de la 1ère et de la seconde électrodéposition pour chaque concentration sont présentées sur la Figure 3.13. Lors de la deuxième électrodéposition sur l'alliage déjà déposé, un pic de densité de courant est constaté, il correspond à un redémarrage intense de la cristallisation pouvant expliquer la formation de dendrites (cf. Figure 3.14).

Afin d'agir sur cette surintensité, un autre paramètre influençant la densité de courant en solution est le champ appliqué entre les électrodes. À potentiel constant, la distance entre les deux électrodes est importante. Un moyen d'agir sur l'amplitude du champ auquel sont soumises les espèces électroactives est de modifier cette distance.

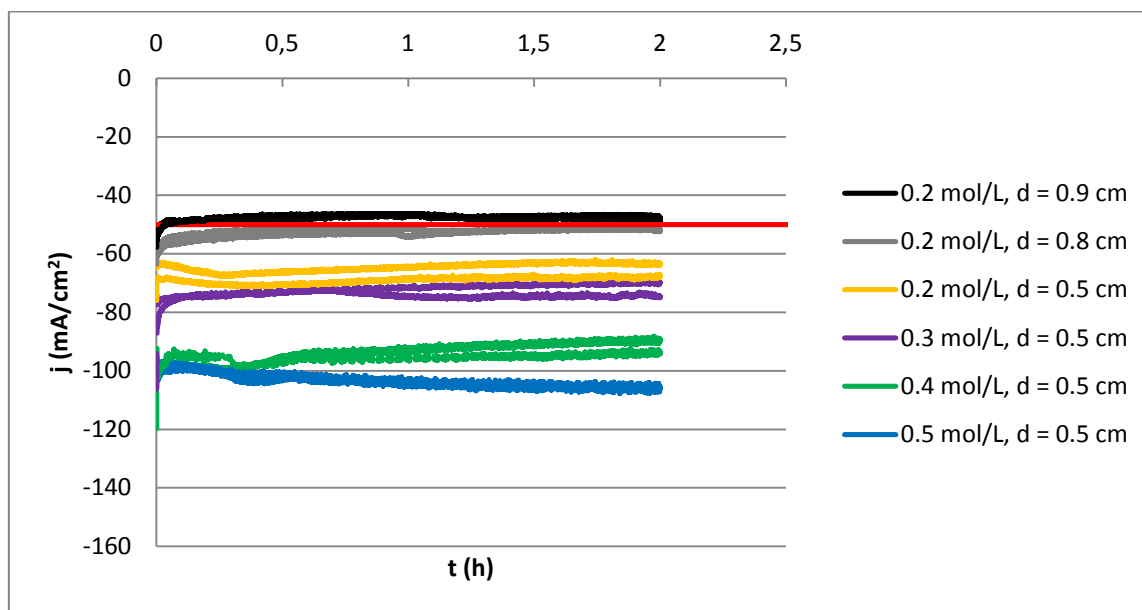


Figure 3.13- Courbes d'ampérométrie de la 1^{ère} et de la seconde électrodéposition des concentrations en solution à 0.5 mol/L, 0.4 mol/L, 0.3 mol/L et 0.2 mol/L en sulfate de gallium et en chlorure de nickel pour une distance 0.5 cm entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire. Pour la concentration à 0.2 mol/L deux autres distances ont été ajoutées, 0.8 cm et 0.9 cm. La droite rouge indique la limite de la densité du courant pour éviter la formation de dendrites

En augmentant la distance entre les électrodes, le champ électrique diminue et la densité du courant faiblit. Cette distance était de 0.5 cm, elle a été élevée à 0.9 cm. Les dendrites disparaissent à partir d'une densité du courant initiale inférieure à $-50 \text{ mA}/\text{cm}^2$ qui correspond à une distance de 0.9 cm pour une concentration de 0.2 mol/L en sulfate de gallium et en chlorure de nickel (Figure 3.13).

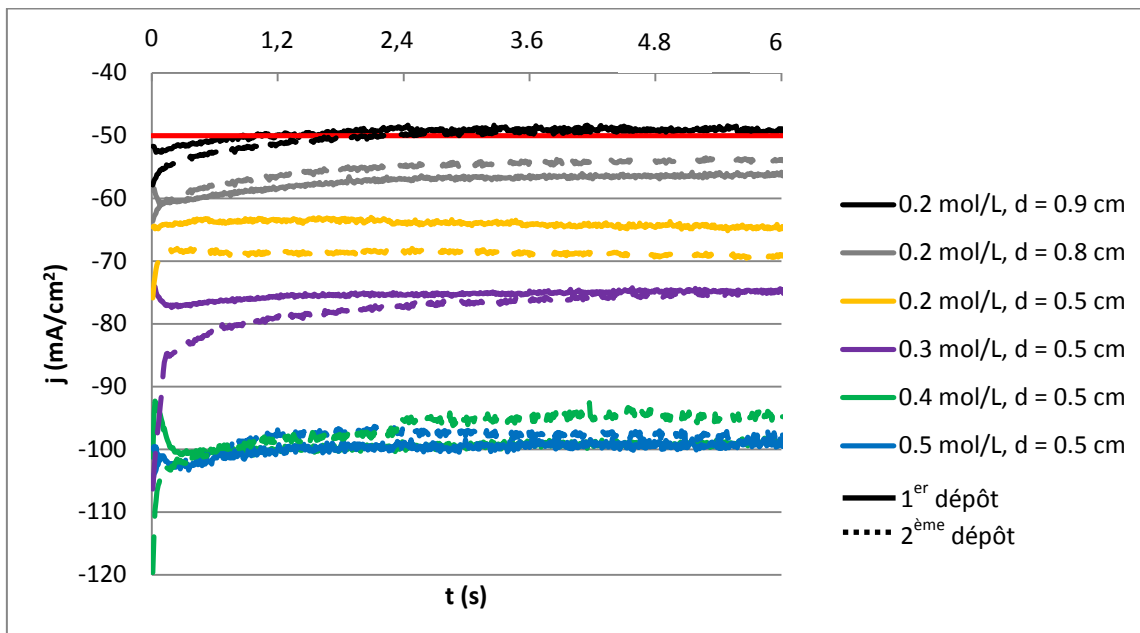


Figure 3.14- Allure des courbes d'ampérométrie de la Figure 3.13 jusqu'à 6s de dépôt

Par conséquent, ces conditions sont parfaitement adaptées pour électrodéposer l'alliage de Ga_3Ni_2 pendant un temps long en changeant la solution tous les 2h.

3.2.3.2.2 Courbe d'étalonnage

Une courbe d'étalonnage de la masse déposée en fonction de la durée d'électrodéposition a été réalisée et est présentée sur la Figure 3.15.

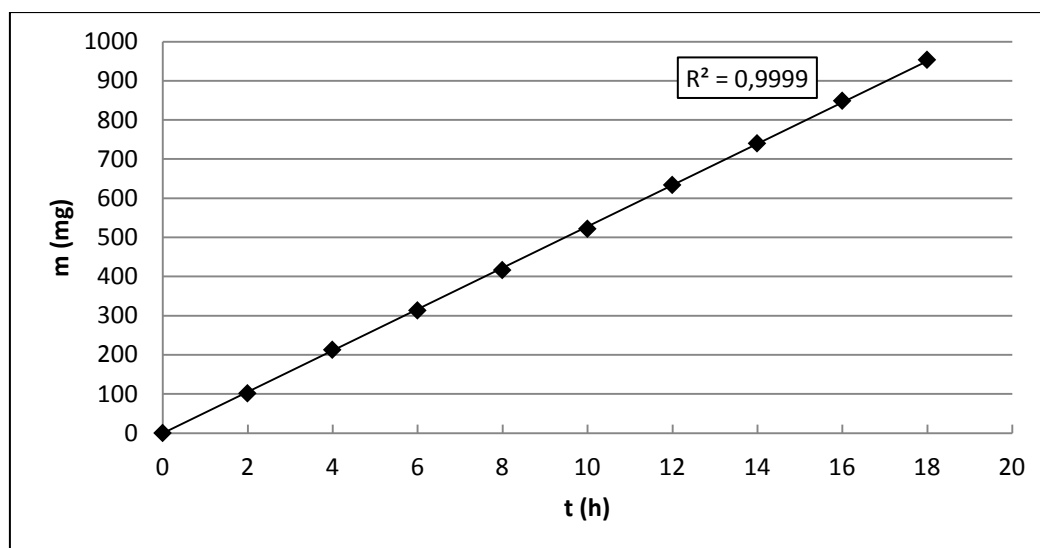


Figure 3.15- Courbe d'étalonnage de la masse de dépôts en fonction de la durée d'électrodéposition. Le coefficient de détermination de la droite de régression linéaire a été déterminé

Le coefficient de détermination de la droite de régression linéaire est proche de 1 ce qui signifie que la cinétique de réduction de gallium et de nickel reste constante après avoir changé la solution. Pour avoir 900 mg du dépôt, il faut électrodéposer pendant environ 17h. La qualité surfacique de dépôts est étudiée par MEB ainsi que la proportion atomique en gallium. La phase de dépôts a été caractérisée par DRX. Afin de connaître la proportion atomique du gallium dans les dépôts, ces derniers ont été dissous et analysés par ICP-optique. Ces analyses sont présentées dans les paragraphes ci-dessous.

3.2.3.2.3 Analyse des dépôts réalisés par MEB couplé à l'EDX

Les dépôts après 2h d'électrodéposition ont été analysés au MEB (JEOL JSM-5800LV et JEOL JSM-7600F) et quantifiés par EDX avant et après les avoir mis au four à 300°C. Le four utilisé de marque Carbolite du type CW 12/13 donne une précision sur la température de 5% [66]. Les photos et le spectre sont présentés sur la Figure 3.16 et la quantification en pourcentage atomique au Tableau 3.8.

Le spectre n'a pas révélé la présence d'impuretés telles que les atomes de soufre et d'oxygène avant et après avoir mis le dépôt au four à 300°C. La couche est pure et ne possède que les atomes de nickel et de gallium. Les photos prises à un grossissement x20000 présentent un état de surface différent de celles de la Figure 3.10 qui présentait des inclusions. La structure du dépôt reste identique jusqu'à 300°C. La couche n'est pas influencée par la température jusqu'à 300°C.

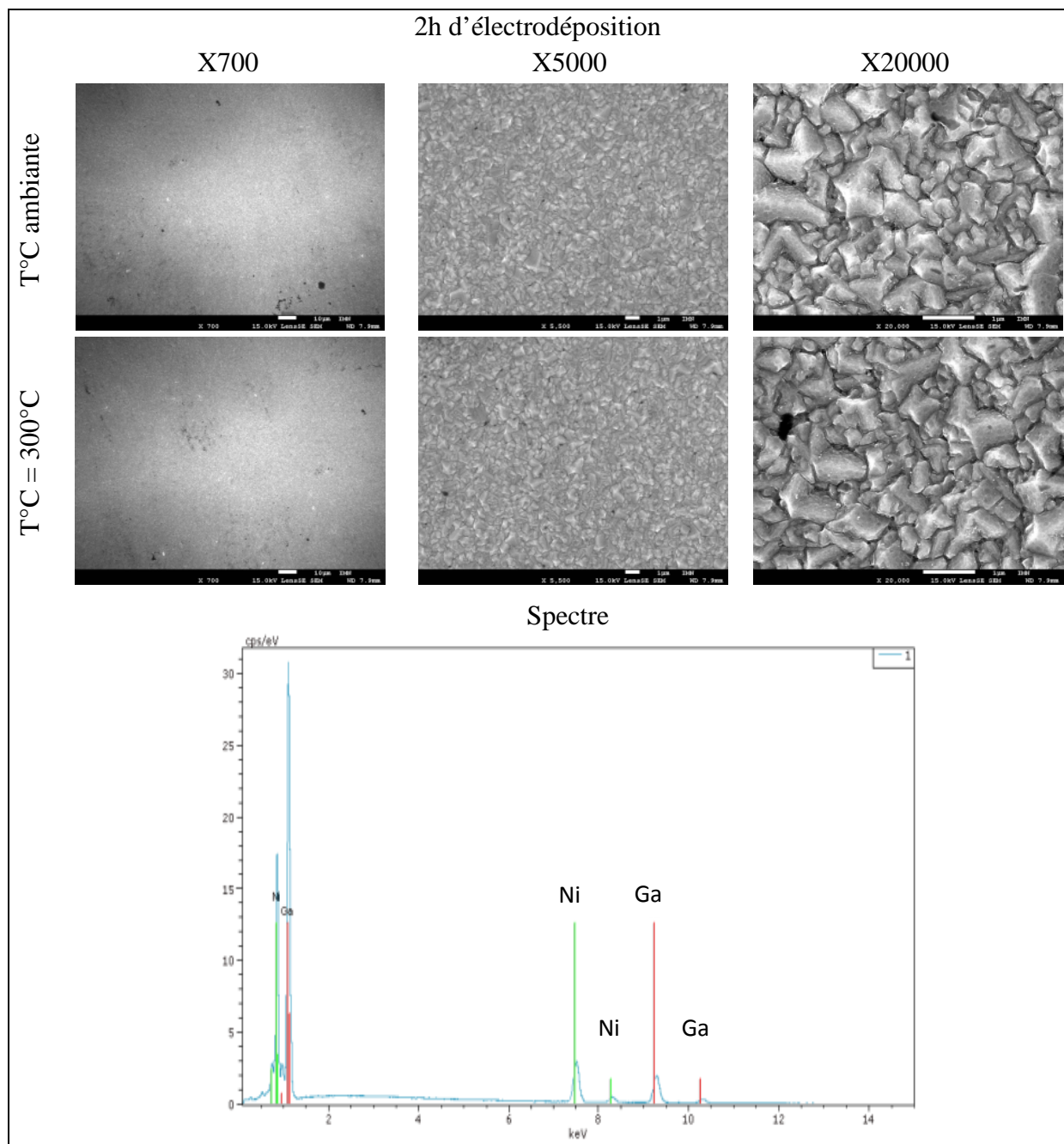


Figure 3.16- Photos de dépôts par MEB (JEOL JSM-5800LV et JEOL JSM-7600F) pour 2h d'électrodéposition. La concentration dans la solution est 0.2 mol/L en sulfate de gallium et en chlorure de nickel. Les photos ont été obtenues avec 3 grossissements, x700, x5000 et x20000 avant et après les avoir mis au four à 300°C

Deux alliages électrodéposés pendant 2h et 6h dans ces conditions ont été étudiés au MEB (JEOL JSM-5800LV et JEOL JSM-7600F) et analysés par EDX (Figure 3.17) pour quantifier les atomes présents sur la couche (Tableau 3.8).

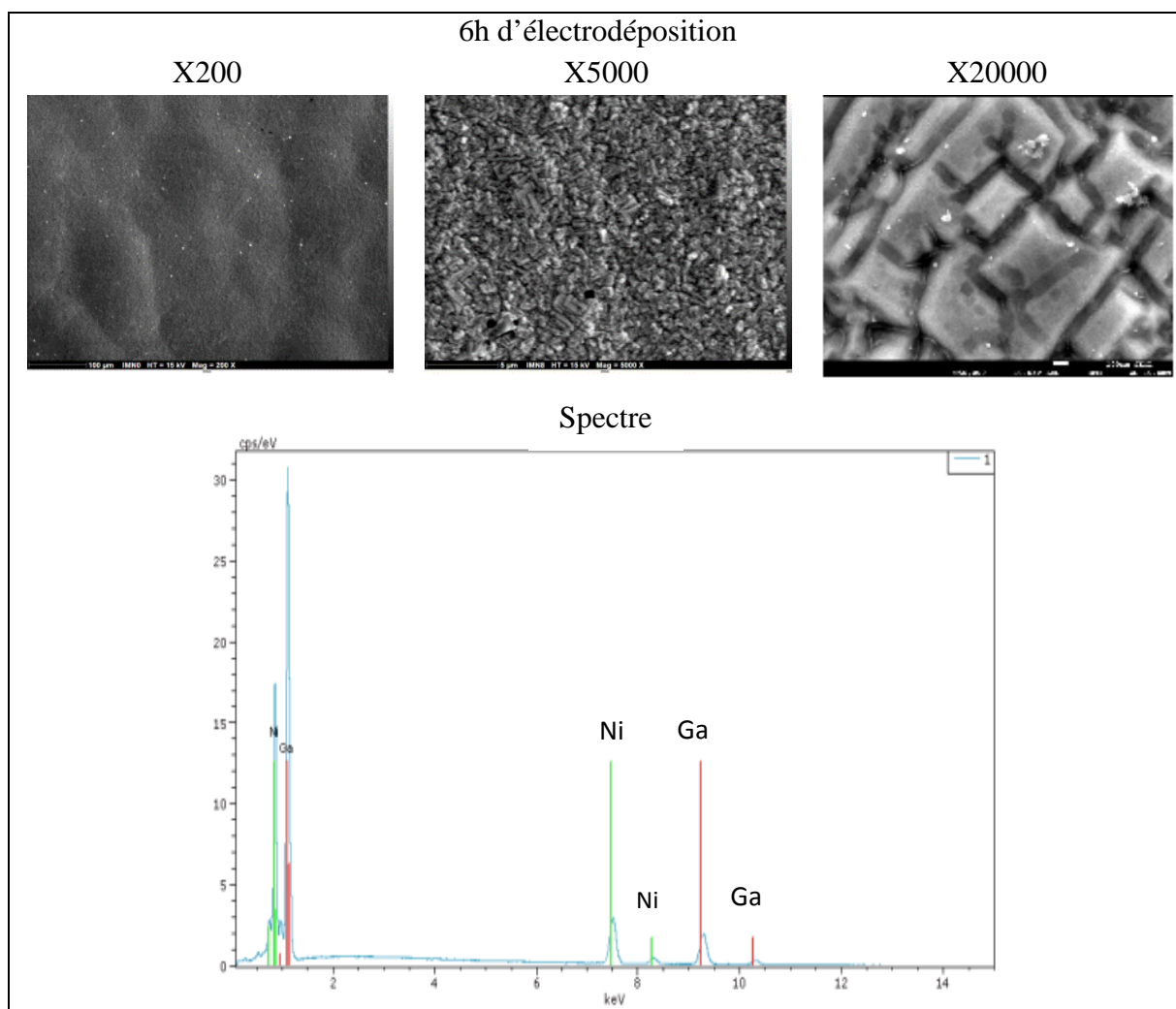


Figure 3.17- Photos de dépôts avec 3 grossissements, x200, x5000 et x20000 par MEB (JEOL JSM-5800LV et JEOL JSM-7600F) pour 6h d'électrodéposition en changeant la solution toutes les 2h. La concentration dans la solution est 0.2 mol/L en sulfate de gallium et en chlorure de nickel

La proportion atomique de gallium pour 2h et 6h d'après le Tableau 3.8 si situe entre 60% et 64% jusqu'à 300°C. Ce pourcentage atomique est proche de la phase de Ga_3Ni_2 .

Durée d'électrodéposition [h]	Quantification de gallium en % atomique	
	À température ambiante	À 300°C
2	63 ± 1	63 ± 1
6	63 ± 1	62 ± 2

Tableau 3.8- Quantification de gallium en pourcentage atomique des dépôts obtenus 2h et 6h d'électrodéposition. Ces dépôts ont été analysés par EDX avant et après les avoir mis au four à 300°C

À 400°C, le dépôt fond (Figure 3.18). Cela confirme la présence de Ga_3Ni_2 qui fond dès 369°C [18].



Figure 3.18- Fusion du dépôt de gallium et nickel à 400°C

3.2.3.2.4 Analyse par DRX

Un diagramme de diffraction après 2h avec les paramètres décrit au Tableau 3.9 est présenté sur la Figure 3.19. L'échelle du pic est très grande cachant la visibilité des pics indexés. De ce fait, les diagrammes de diffraction du dépôt obtenu après 2h, 4h, 6h, 10h et 16h sont zoomés et sont affichés à la Figure 3.20. Le Tableau 3.10 permet la comparaison des hauteurs de pics indexés théorique et expérimental correspondant à la Figure 3.20. Un dépôt de 6h a été mis au four en augmentant progressivement la température jusqu'à 300°C. Des caractérisations ont été réalisées à chaque palier en température. Le diagramme de diffraction zoomé est présenté sur la Figure 3.21.

Longueur d'onde (Å)	Cu $K_{\alpha 2}$, $\lambda = 1.54439$
État d'échantillon	Solide et métal
Domaine angulaire exploré	15°-110°
Pas d'enregistrement	0.01°
Durée du pas	2s

Tableau 3.9- Conditions d'enregistrement du diagramme de diffraction X

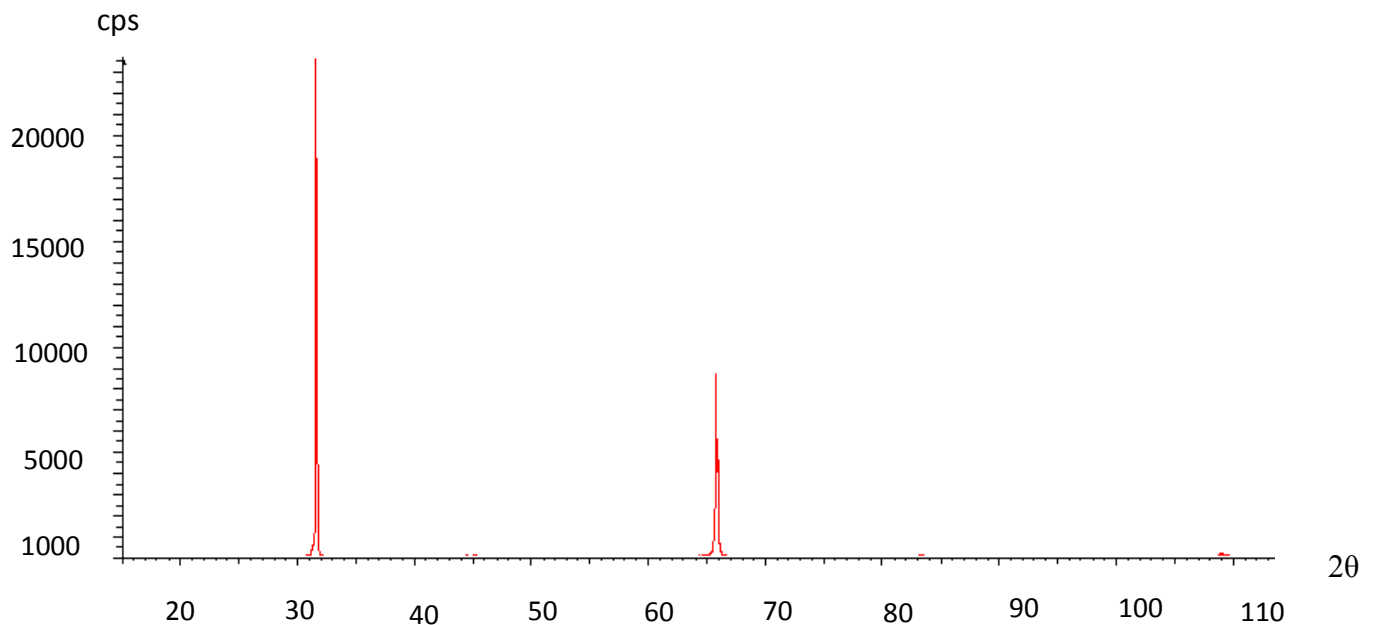


Figure 3.19- Diffractogramme du dépôt sur le support en or après 2h à partir de la solution contenant 0.2 mol/L de sulfate de gallium et de chlorure de nickel

Les diffractogrammes de la Figure 3.20 confirment la présence de la phase Ga_3Ni_2 quelle que soit la durée d'électrodéposition. Les pics indexés correspondent à cette phase orientée préférentiellement : des pics sont en effet absents alors que d'autres ont des intensités plus importantes que les intensités théoriques prévues pour cette phase. En effet, à $2\theta = 31^\circ$ et 65° , l'intensité relative de pics expérimentaux est plus grande que celle donnée par la fiche ICPDF tandis que pour $2\theta = 45^\circ$ et 82° , c'est le contraire. Les plans de la phase (110) et (012) pour $2\theta = 45^\circ$ et (300), (122) et (104) pour $2\theta = 45^\circ$ disparaissent avec la durée de dépôts. Seuls les plans (101), (202) et (015) sont observables après 16h de dépôts (Tableau 3.10). Aux grands angles (à partir de $2\theta = 60^\circ$), il y a un décalage des raies vers la droite qui s'explique par l'épaisseur du dépôt non corrigée.

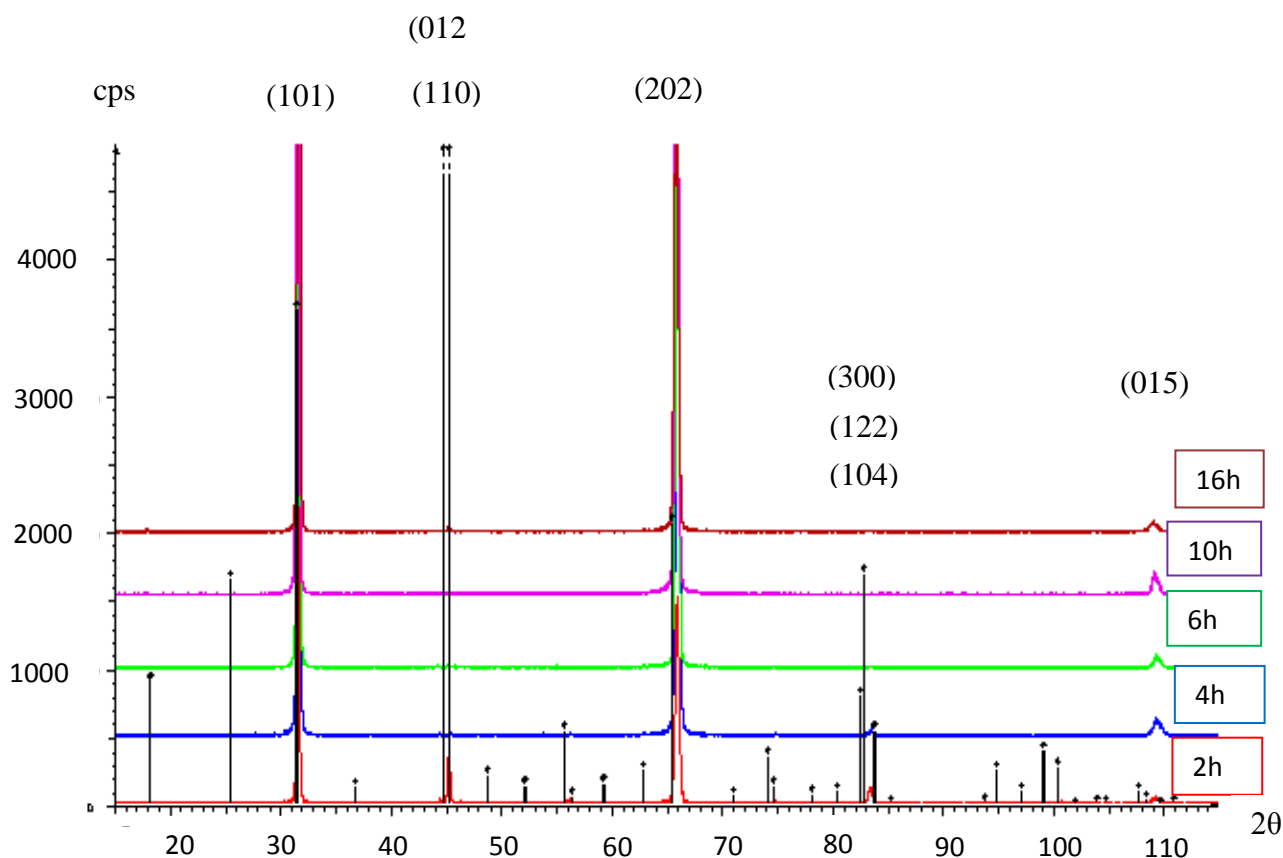


Figure 3.20- Diffractogramme zoomé de dépôts sur le support en or à partir de la solution contenant 0.2 mol/L de sulfate de gallium et de chlorure de nickel. 5 dépôts ont été réalisés : 2h (courbe rouge), 4h (bleue), 6h (verte), 10h (violet) et 16h (marron) d'électrodéposition avant de les mettre au four. Les pics noirs sont caractéristiques de la phase de Ga_3Ni_2 (fiche ICPDF n°03-065-7366)

2θ [°]	(hkl)	Intensité théorique	Hauteur du pic théorique [cm]	Hauteur du pic expérimental [cm]				
				2h	4h	6h	10h	16h
31.361	(101)	409	5.5	32	32	32	32	32
44.716	(110)	998	7.5	0.5	-	-	-	-
45.169	(012)	999	7.5	0.5	-	-	-	-
65.442	(202)	234	3.2	16	16	16	16	16
82.427	(300)	92	1.4	0.1	0.1	-	-	-
82.749	(122)	192	2.7	0.1	0.1	-	-	-
83.715	(104)	62	1	0.1	0.1	-	-	-
109.705	(015)	1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

Tableau 3.10- Comparaison des hauteurs de pics indexés théorique et expérimental

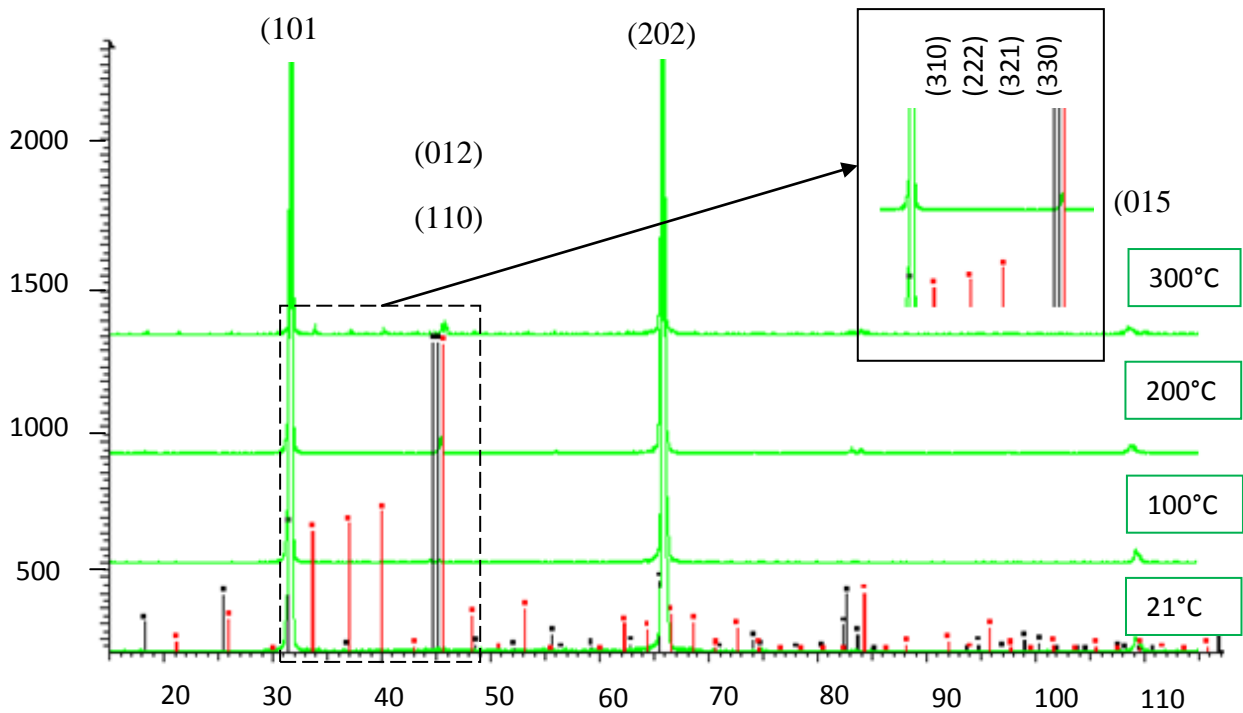


Figure 3.21- Diffractogramme zoomé du dépôt sur le support en or à partir de la solution contenant 0.2 mol/L de sulfate de gallium et de chlorure de nickel. 4 températures ont été réalisés : 21°C, 100°C, 200°C et 300°C. Les pics noirs sont caractéristiques de la phase de Ga_3Ni_2 (fiche ICPDF n°00-065-7366) et ceux du rouge de la phase Ga_7Ni_3 (fiche ICPDF n°01-073-4714)

En chauffant le dépôt jusqu'à 300°C, une nouvelle phase est apparue : Ga_7Ni_3 (cf. Figure 3.21). D'après le diagramme de phase de gallium-nickel, cette phase ne devrait se former qu'à partir de 369°C. La formule globale du composé reste inchangée après chauffage, ce qui a été vérifié par ICP-optique. Il est probable que dès 300°C \pm 15°C, une diffusion du gallium vers la surface ait lieu conduisant à la formation de cette phase.

3.2.3.2.5 Analyse par ICP-optique

Les différents dépôts obtenus précédemment à partir de la solution contenant 0.2 mol/L de sulfate de gallium et chlorure de nickel ont été analysés par ICP-optique. Les points en proportion atomique de gallium sont présentés à la Figure 3.22.

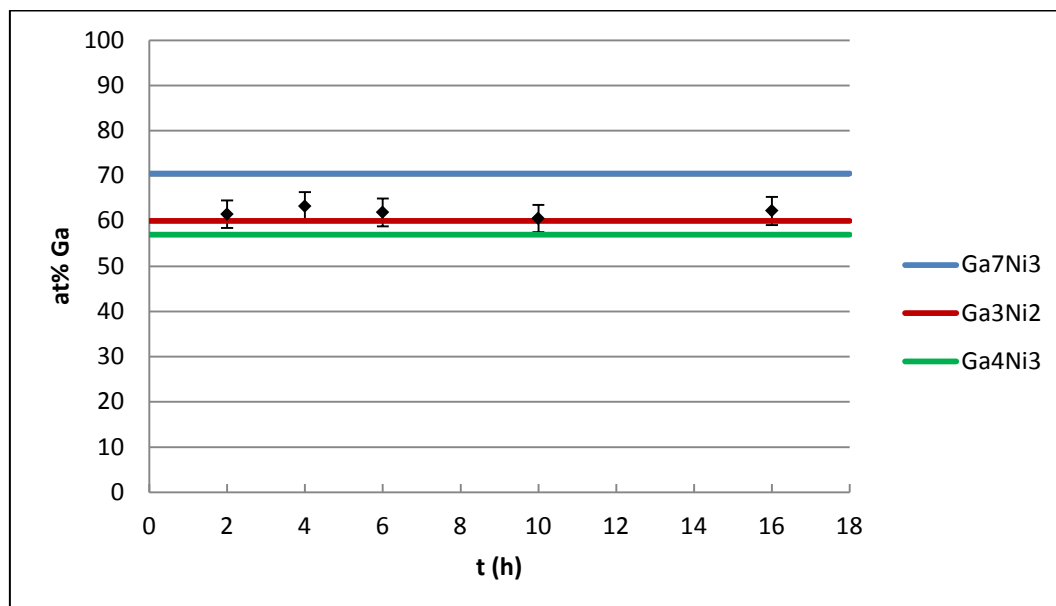


Figure 3.22- Quantités de gallium en pourcentage atomique dans les dépôts déposés sur le support en or. La concentration dans la solution est 0.2 mol/L de sulfate de gallium et de chlorure de nickel

La proportion atomique de gallium de 2h à 16h dans la Figure 3.22 varie entre 57% et 66%. Le pourcentage atomique de la phase de Ga_3Ni_2 se trouve dans cette plage.

3.2.3.2.6 Conclusion

Au potentiel de -1.6 V, à la concentration de 0.2 mol/L en sulfate de gallium et en chlorure de nickel, pour une distance entre la cathode et l'anode de 0.9 cm, environ 950 mg de Ga_3Ni_2 ont été déposés (cf. Figure 3.6). La densité du courant maximale pour un dépôt uniforme, homogène et sans dendrite a été trouvée à -50 mA/cm² (cf. Figure 3.13). Les conditions optimum ont été obtenues en jouant sur la distance entre électrodes et sur la concentration des espèces électroactives. La composition et la qualité de l'alliage obtenue ont été étudiées par 3 différentes techniques (EDX, DRX et ICP-optique). Ce dépôt est de bonne qualité. Une droite d'étalonnage entre la durée d'électrodéposition et la masse obtenue a été établie (cf. Figure 3.15) avec un coefficient de régression linéaire de 0.9999, très proche de 1. Contrairement aux dépôts réalisés à partir de la concentration en sulfate de gallium et en chlorure de nickel à 0.5 mol/L, les pores et les inclusions de cristallites contenant du soufre et de l'oxygène sont absentes (cf. Figure 3.9, Figure 3.10 et Figure 3.11). L'alliage de Ga_3Ni_2 obtenu est pur.

Cet alliage a été chauffé jusqu'à 300°C, une nouvelle phase de Ga_7Ni_3 apparaît alors en surface probablement due à la diffusion du gallium et à des réarrangements locaux (cf. Figure 3.21). Cette phase a des caractéristiques thermiques similaires et donc ne pose pas de problème. D'après le diagramme de phase de gallium et de nickel, cette phase devrait se former à partir de 364°C [18]. L'analyse par ICP-optique de l'échantillon dissout ne montre pas d'évolution de la composition globale de l'échantillon (cf. Figure 3.22). Quand l'alliage

de Ga_3Ni_2 est sous le faisceau de protons, il chauffe. Sa température ne doit pas excéder 300°C au risque de fondre. En dépassant de 400°C , il y a fusion de dépôt (cf. Figure 3.18).

Jusqu'ici, les dépôts réalisés ont été réalisés sur un support épais de 1 mm en or. Afin de minimiser la quantité d'énergie déposée dans l'or lors de l'irradiation par les protons, nous souhaitons réduire son épaisseur.

3.3 Réalisation d'alliage de gallium et de nickel sur un support mince

Deux feuilles d'or de $25\ \mu\text{m}$ et $50\ \mu\text{m}$ d'épaisseurs (commandées chez le fournisseur *Goodfellow*) ont été utilisées pour nos tests. Avant de débiter l'électrodéposition, les feuilles ont été nettoyées avec de l'eau régale afin d'éliminer les impuretés sur la surface et de garantir une orientation des atomes d'or aléatoire. En effet, les feuilles ont été laminées et donc une orientation privilégiée a pu être induite. Cela peut entraîner une cristallisation du composé de gallium/nickel trop contrainte conduisant à la formation de dendrites ou des craquelures du dépôt⁴.

Les conditions d'expériences pour électrodeposer l'alliage de Ga_3Ni_2 qui ont été définies précédemment sont rappelées au Tableau 3.11.

Concentration en sulfate de gallium et en chlorure de nickel [mol/L]	Température du milieu [$^\circ\text{C}$]	Distance entre l'électrode de travail et d'auxiliaire [cm]	Agitation de la solution [trs/min]	pH de la solution
0.2	40	0.9	1300	2

Tableau 3.11- Conditions d'expérience pour réaliser l'électrodéposition de l'alliage de Ga_3Ni_2

À la différence des dépôts obtenus dans le paragraphe 3.2, la géométrie de dépôt est circulaire de diamètre de 1.8 cm et donc la surface fait environ $2.5\ \text{cm}^2$. Cette dimension est adaptée à la taille du faisceau de protons. En effet, les collimateurs placés en bout de ligne ont des diamètres internes de 20 mm.

La Figure 3.23 présente les alliages sur des feuilles d'or de $25\ \mu\text{m}$ et $50\ \mu\text{m}$ après 2h d'électrodéposition.

⁴ Les craquelures ont été constatées en déposant le nickel sur le support sans nettoyage avec de l'eau régale

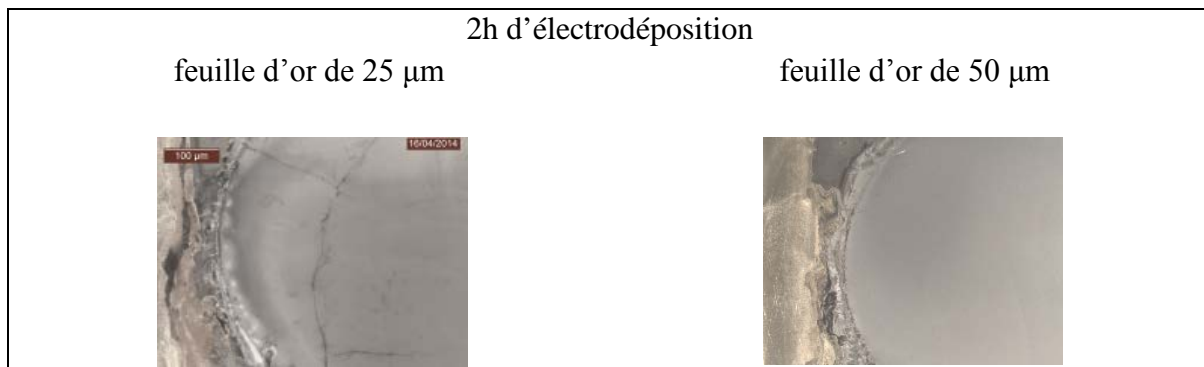


Figure 3.23- Photos d'alliage de Ga_3Ni_2 sur des feuilles d'or de 25 μm et 50 μm . Les photos sont prises en grossissant x200 avec le microscope LEICA M161C

Une craquelure du dépôt a été perçue sur une feuille de 25 μm alors que sur une feuille de 50 μm , il n'y a eu aucun défaut sur la surface d'alliage de Ga_3Ni_2 . Le test de dépôt de 16 h a donc été réalisé sur un support d'épaisseur 50 μm . La solution contenant le sulfate de gallium et le chlorure de nickel a été renouvelée toutes les 2 heures, la feuille est pivotée de 90° toutes les 2h. La Figure 3.24 montre les photos de dépôts après 16h de dépôts.

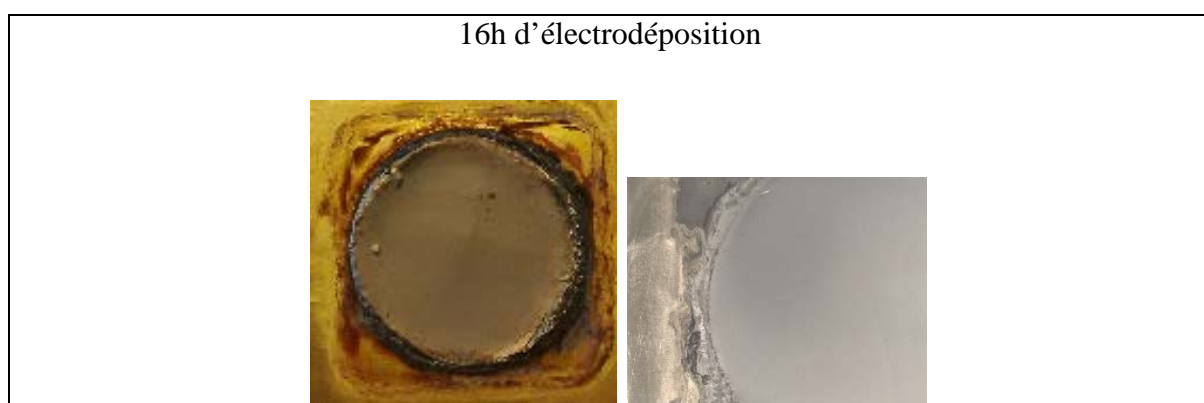


Figure 3.24- Photos d'alliage de Ga_3Ni_2 sur une feuille d'or de 50 μm après 16h d'électrodéposition. On a à gauche une prise en vue normale et à droite un grossissement x200 avec le microscope LEICA M161C

La Figure 3.25 montre les photos de dépôt après 2h au MEB (JEOL JSM-7600F) couplé à l'EDX. Le dépôt a été analysé à l'EDX.

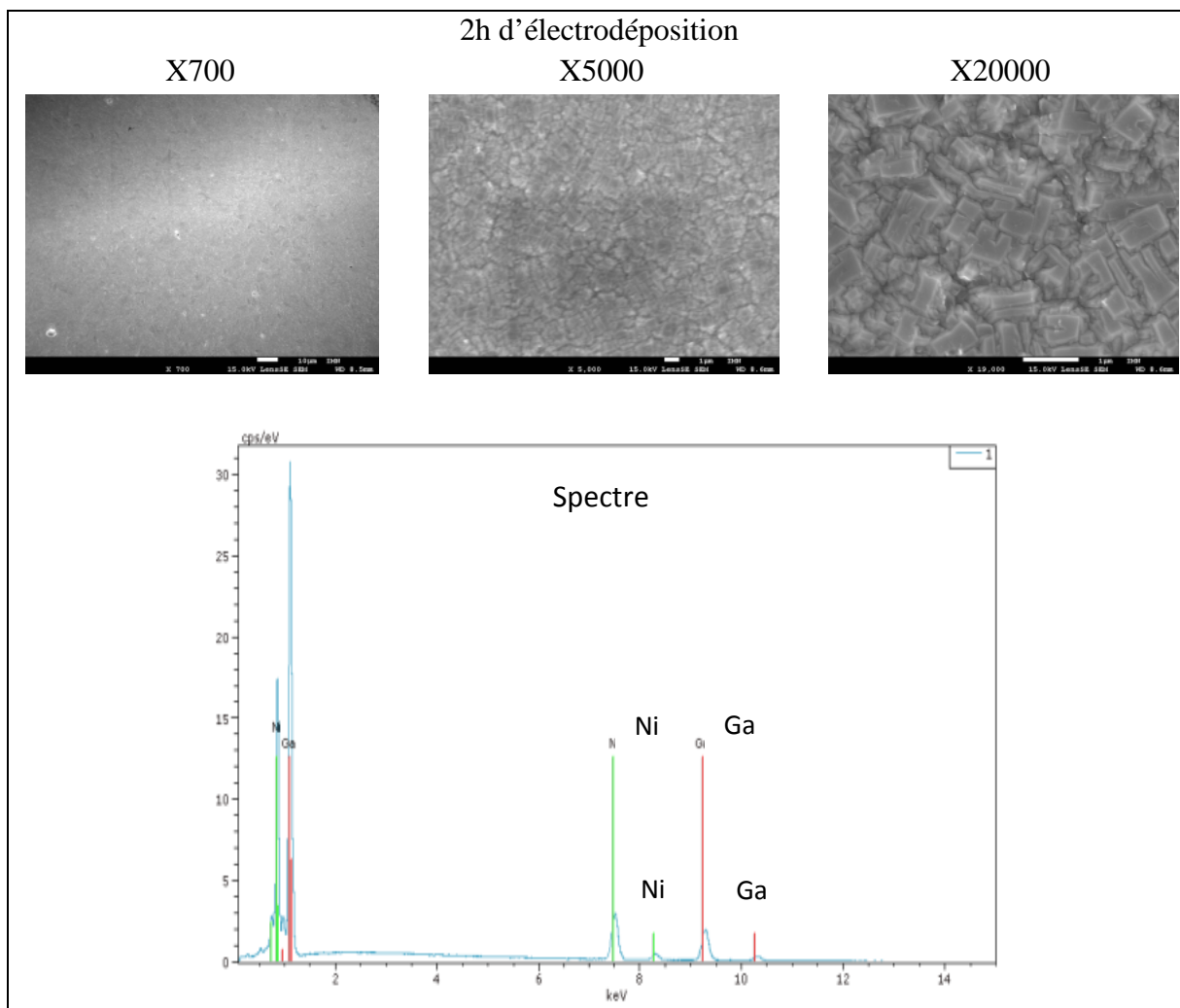


Figure 3.25- Photos de dépôts sur la feuille d'or de 50 µm par MEB (JEOL JSM-7600F) pour 2h d'électrodéposition. La concentration dans la solution est 0.2 mol/L en sulfate gallium et en chlorure de nickel. Les photos ont été obtenues avec 3 grossissements, x700, x5000 et x20000

L'état surfacique de la couche électrodéposée est identique à celui de la Figure 3.16 et Figure 3.17. L'épaisseur d'or n'influe donc pas sur la qualité du dépôt. De plus, le spectre de la Figure 3.25 ne révèle pas les traces d'impuretés tels que le soufre et l'oxygène, le dépôt est donc « propre ».

Une courbe d'étalonnage normalisée par unité de surface permet de comparer les cinétiques de dépôts sur support fin ou épais. Les croix rouges sur la Figure 3.26 représentent la masse de dépôt obtenue par unité de surface en fonction de la durée d'électrodéposition sur une feuille d'or de 50 µm.

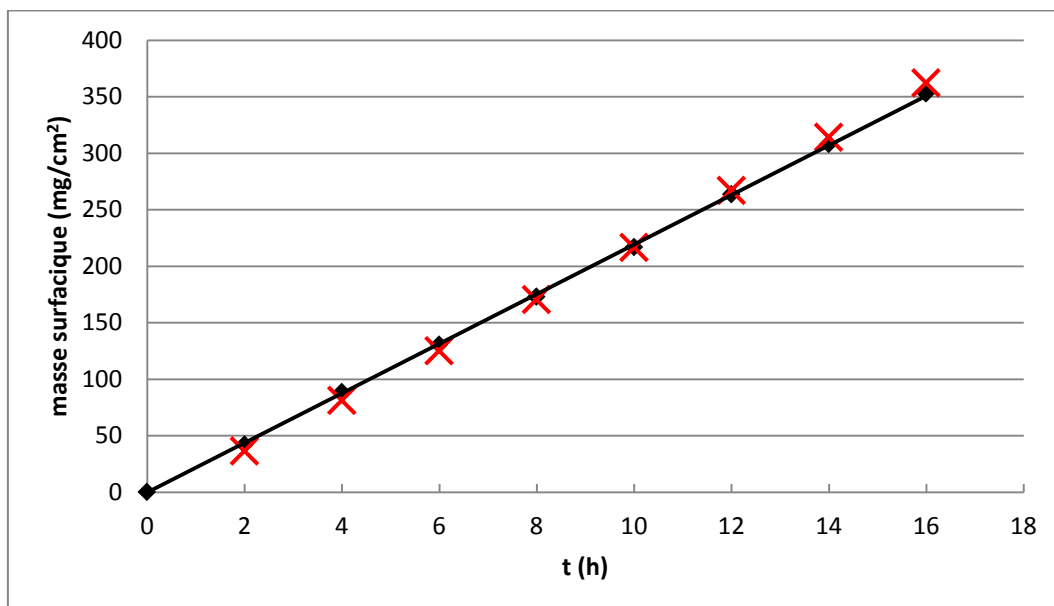


Figure 3.26- Masse de dépôts sur la feuille d'or de 50 µm en fonction de la durée d'électrodéposition. La droite noire avec des points noirs correspond à la courbe de référence de la Figure 3.15

Les croix sont sur la droite d'étalonnage. La cinétique de la réduction de Ga^{3+} et Ni^{2+} est restée pratiquement identique que ce soit sur la feuille d'or de 50 µm ou sur la plaque d'or de 1 mm d'épaisseur. La Figure 3.27 montre l'épaisseur du dépôt sur une feuille d'or de 50 µm en fonction de la durée d'électrodéposition. L'équation de la droite et son coefficient de régression linéaire ont été déterminés et sont affichés dans la Figure 3.27.

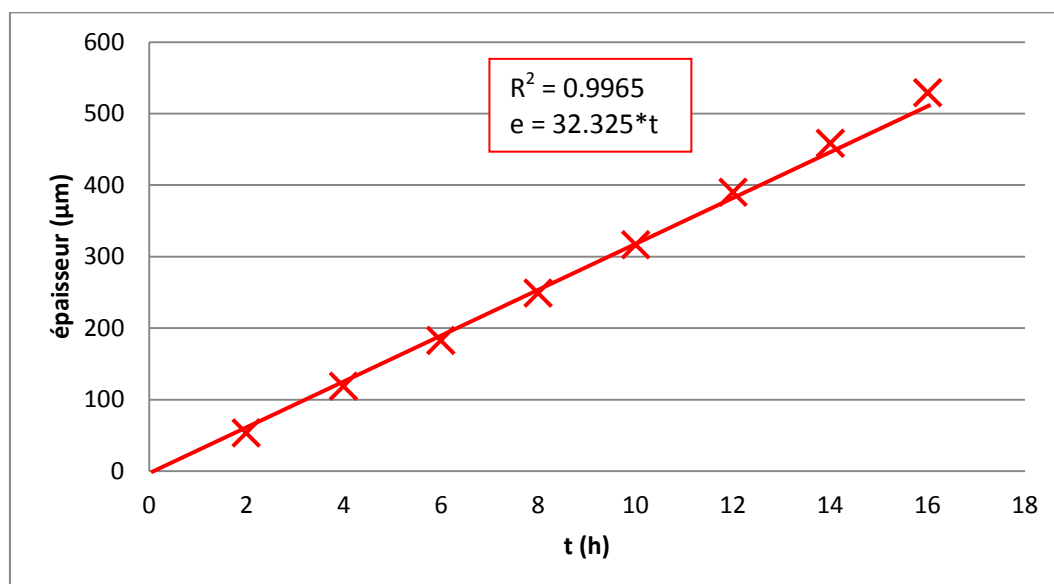


Figure 3.27- Épaisseur du dépôt sur une feuille d'or de 50 µm en fonction de la durée d'électrodéposition. L'équation de la droite ainsi que le coefficient de détermination de la droite de régression linéaire ont été déterminés

Le coefficient de régression linéaire de la droite est proche de 1. L'équation de la droite est donc

$$e [\mu m] = 32.325 * t [h] \quad 3.2$$

Cette équation permet de déterminer l'épaisseur voulue en fonction du temps. Ainsi, au bout de 16h, on obtient 517 μm .

L'électrodéposition d'un alliage de Ga_3Ni_2 sur une feuille d'or de 50 μm fonctionne avec une excellente répétabilité. Il est donc possible de préparer des cibles en vue d'une irradiation pour produire l'isotope d'intérêt ^{68}Ge . Cependant, l'épaisseur à utiliser est limitée par la température pendant l'irradiation qui doit rester inférieure à 300°C. Cette épaisseur va être déterminée dans le chapitre 4.

Chapitre 4

Limitations thermiques sous faisceau et estimation des activités produites après irradiation de la cible

4 Limitations thermiques sous faisceau et estimation des activités produites après irradiation de la cible

4.1 Système de ciblerie utilisé à Arronax

4.1.1 Navette et ciblerie à ARRONAX

Il existe à ARRONAX un système de navettes en aluminium permettant de transporter les cibles dans les casemates d'irradiation et de les récupérer en enceinte blindée après irradiation. Une circulation d'eau permet le refroidissement de la cible pendant l'irradiation afin d'éviter la fusion de celle-ci. Deux types de navettes existent. Dans un cas, le refroidissement se fait à l'arrière de la cible, les cibles étant inclinées à 15°. Dans l'autre cas, le refroidissement se fait tout autour de celle-ci. Dans la seconde éventualité, une capsule protège la cible soit d'éventuelles contaminations provenant de l'eau de refroidissement soit d'une dispersion dans le circuit de refroidissement.

4.1.2 Navette adaptée pour les cibles de chlorure de rubidium et de l'alliage de gallium et nickel

Afin de co-produire le strontium avec le germanium, la cible de l'alliage de gallium et nickel, Ga_3Ni_2 (cf. Chapitre 3), est placée dans la navette derrière deux cibles de chlorure de rubidium, RbCl . Ces différentes cibles encapsulées sont perpendiculaires au faisceau et sont au contact de l'eau de refroidissement à 20°C qui circule à fort débit dans la navette. Cette dernière est représentée à la Figure 4.1.

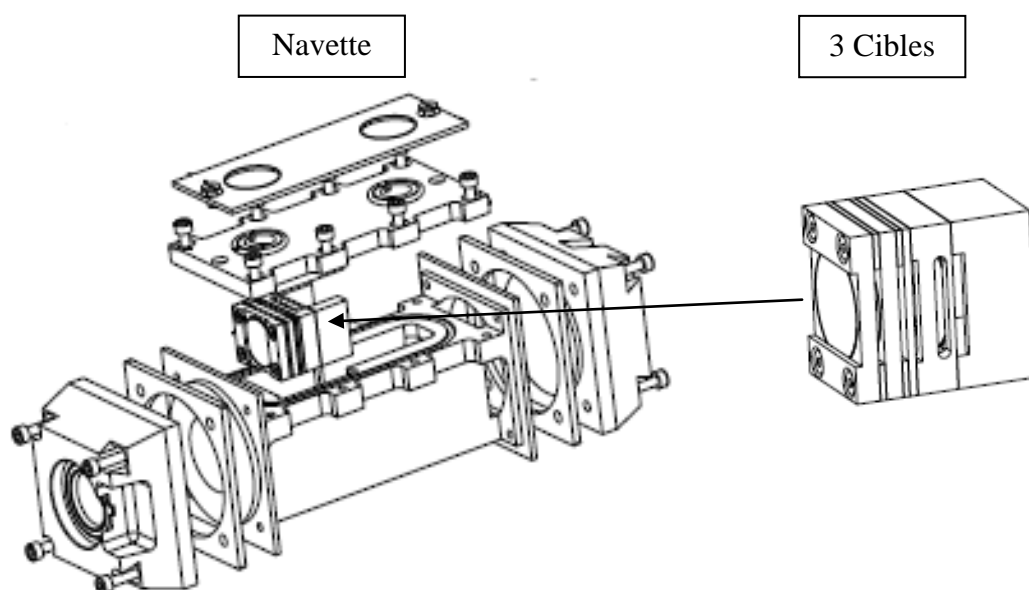


Figure 4.1- Navette de la ciblerie portant 2 cibles de RbCl et une de Ga_3Ni_2

4.2 Prédiction d'activité du ^{68}Ga

L'activité du ^{68}Ga produite à partir du faisceau de protons dépend de la phase de gallium et nickel obtenue après électrodeposition, ici Ga_3Ni_2 . L'activité du ^{68}Ga produite dans l'alliage est calculée à partir du modèle des sphères dures permettant de déduire la section efficace de production du ^{68}Ge (cf. annexe C). La formule de production des radionucléides en cible épaisse, l'équation 2.22 donnée dans le chapitre 2, est utilisée.

4.2.1 Production du gallium

Deux cas ont été évalués : en utilisant du gallium enrichi en masse isotopique 69 ou à partir du gallium naturel.

4.2.1.1 À partir du gallium enrichi en 69

Afin de déterminer le rapport, r , entre la section efficace de production du ^{68}Ge à partir de l'alliage et celle à partir du gallium 69, on évalue les probabilités d'interaction en prenant en compte les rapports de surface des atomes présents dans le composé. La surface de l'atome en fonction du nombre de nucléon, A , peut être déterminée (voir la démonstration dans l'annexe C) en partant du modèle de la goutte liquide qui relie le volume du noyau à A . Ainsi, on peut écrire :

$$S = \pi r_0^2 A^{2/3} \quad (4.1)$$

Avec $r_0 = 1.22 \text{ fm}$ et A le nombre de nucléons.

Comme le gallium est enrichi en 69, il y a donc 100% du ^{69}Ga . Les 5 isotopes du nickel et leurs abondances naturelles sont répertoriées dans le Tableau 4.1.

Nickel	
Masse atomique [g/mol]	Abondance naturelle en proportion atomique [%at]
58	68.9
60	25.7
61	1.10
62	3.44
64	0.86
Gallium	
Masse atomique [g/mol]	Abondance naturelle en proportion atomique [%at]
69	60.8
71	39.2

Tableau 4.1- Valeurs d'abondances naturelles de nickel et de gallium

Le rapport des sections efficaces s'écrit alors :

$$r = \frac{0.6 * S(^{69}_{31}Ga)}{0.6 * S(^{69}_{31}Ga) + 0.6 * S(^{69}_{31}Ga)} \quad (4.2)$$

$$\frac{0.4 * [\%I(^{58}_{28}Ni) * S(^{58}_{28}Ni) + \%I(^{60}_{28}Ni) * S(^{60}_{28}Ni) + \%I(^{61}_{28}Ni) * S(^{61}_{28}Ni) + \%I(^{62}_{28}Ni) * S(^{62}_{28}Ni) + \%I(^{64}_{28}Ni) * S(^{64}_{28}Ni)]}{0.4 * [\%I(^{58}_{28}Ni) * S(^{58}_{28}Ni) + \%I(^{60}_{28}Ni) * S(^{60}_{28}Ni) + \%I(^{61}_{28}Ni) * S(^{61}_{28}Ni) + \%I(^{62}_{28}Ni) * S(^{62}_{28}Ni) + \%I(^{64}_{28}Ni) * S(^{64}_{28}Ni)]}$$

Avec %I le pourcentage isotopique de chaque élément (cf. Tableau 4.1).

Le rapport obtenu est de 62% si on utilise le gallium enrichi en 69 dans la cible.

4.2.1.2 Utilisation du gallium naturel

Pour le gallium naturel, il faut tenir compte des deux isotopes du gallium. Les valeurs de leur abondance sont répertoriées dans le Tableau 4.1. Le rapport des sections efficaces s'écrit alors :

$$r = \frac{0.6 * \%I(^{69}_{31}Ga) * S(^{69}_{31}Ga)}{0.6 * [\%I(^{69}_{31}Ga) * S(^{69}_{31}Ga) + \%I(^{71}_{31}Ga) * S(^{71}_{31}Ga)]} \quad (4.3)$$

$$\frac{0.6 * \%S(^{69}_{31}Ga)}{0.4 * [\%I(^{58}_{28}Ni) * S(^{58}_{28}Ni) + \%I(^{60}_{28}Ni) * S(^{60}_{28}Ni) + \%I(^{61}_{28}Ni) * S(^{61}_{28}Ni) + \%I(^{62}_{28}Ni) * S(^{62}_{28}Ni) + \%I(^{64}_{28}Ni) * S(^{64}_{28}Ni)]}$$

Seulement 38% de gallium sont « touchés » par le faisceau de protons.

4.2.2 Activité du ^{68}Ga en fonction de l'épaisseur

Ne connaissant pas la densité du dépôt, la valeur a été calculée en pondérant les densités du gallium et du nickel dans le composé [55]. Elle est égale à 7.1 g/cm³. La Figure 4.2 présente les activités obtenues après 150 heures d'irradiation à une intensité de 100 μA, à partir du composé contenant du gallium naturel et du gallium enrichi en 69, en fonction de l'épaisseur de la cible de Ga₃Ni₂.

L'équation des courbes de la Figure 4.2 a été déterminée. C'est un polynôme de degré 4 pour les deux courbes,

➤ Pour ^{69}Ga ,

$$Act(^{68}_{Ga}) = 3.9 * 10^{-11} * e^4 - 1.2 * 10^{-7} * e^3 - 2.5 * 10^{-5} * e^2 + 0.6 * e - 3.2 \quad (4.4)$$

➤ Pour ^{nat}Ga

$$Act(^{68}_{Ga}) = 2.3 * 10^{-11} * e^4 - 7.5 * 10^{-8} * e^3 - 1.6 * 10^{-5} * e^2 + 0.4 * e - 1.9 \quad (4.5)$$

Si une cible épaisse permet de produire davantage, un dépôt d'énergie plus important va en contrepartie générer un échauffement plus grand de la cible. Nous avons vu dans le chapitre 3 (Figure 3.18) que la température doit être limitée à 300°C pour éviter la fusion de Ga₃Ni₂ (sa

température de fusion est 369°C [18]). L'épaisseur du dépôt doit donc être limitée. Pour connaître sa limite, il est nécessaire de calculer la température de la cible en fonction de son épaisseur.

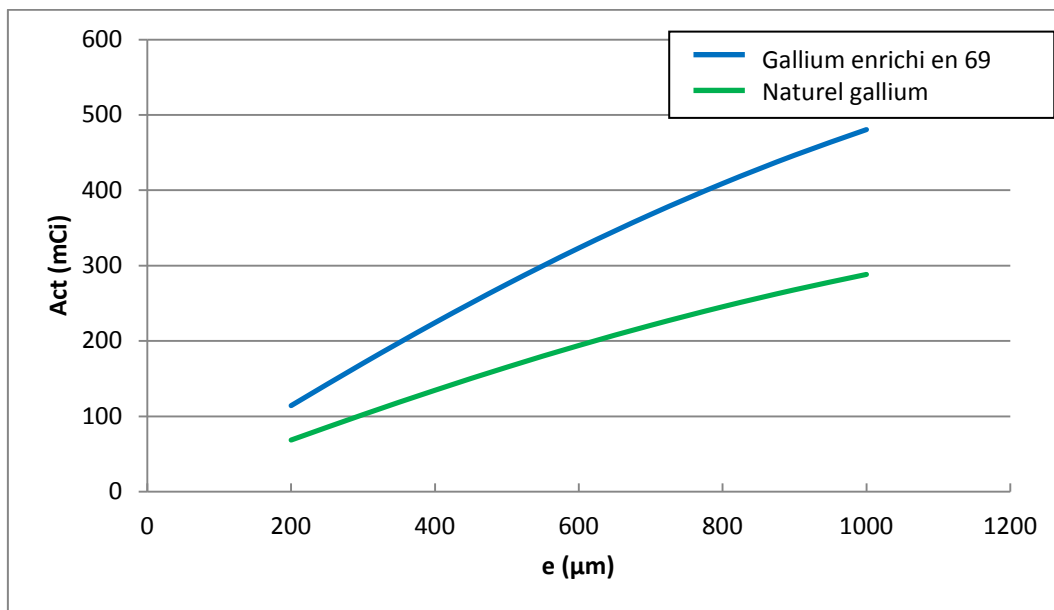


Figure 4.2- Activités de ^{68}Ga en fonction de l'épaisseur de l'alliage de Ga_3Ni_2 . La courbe bleue correspond à l'activité calculée à partir de la cible contenant du gallium enrichi en 69 tandis que la courbe verte a été calculée à partir du gallium naturel

4.3 Détermination de la température de la cible de Ga_3Ni_2 sous faisceau en fonction de son épaisseur

La température de la cible dépend des paramètres suivants :

- du faisceau : son intensité, son énergie et le type de particules ;
- de l'épaisseur et de la nature des matériaux de la capsule et de la cible ;
- de la température et du débit d'eau dans la navette.

L'alliage de Ga/Ni sur or est encapsulé avec du niobium. L'épaisseur minimale de ce dernier pour s'assurer de la rigidité de la structure lors de la soudure est de 100 μm . L'épaisseur du support en or choisie est 50 μm du fait de la qualité de l'alliage de Ga_3Ni_2 (cf. Chapitre 3 paragraphe 3.3). Cependant, des calculs comparatifs effectués avec une feuille de 25 μm d'épaisseur en or ont été effectués.

Les feuilles dans la capsule sont empilées comme suit :

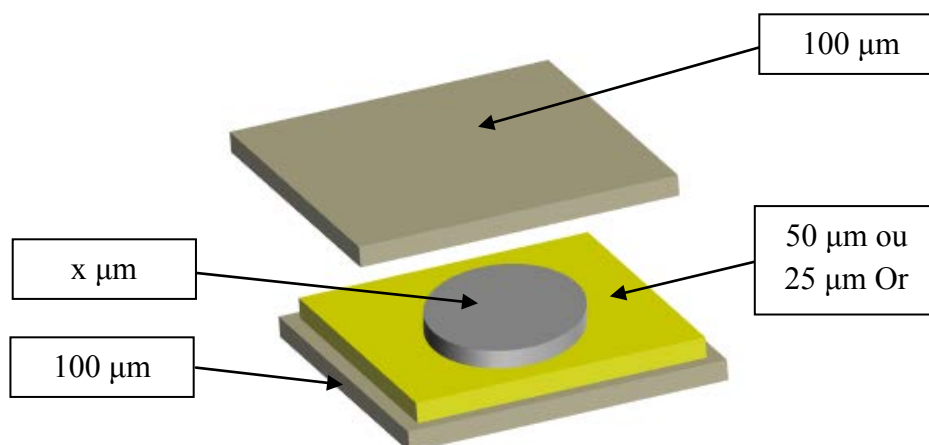


Figure 4.3- Schéma des feuilles empilées dans la capsule. L'épaisseur de la capsule est 100 µm et celle d'or est 25 µm ou 50 µm. L'épaisseur de la cible, x , est à déterminer

Les valeurs des paramètres nécessaires à l'étude thermique dont l'intensité, les énergies dissipées par le faisceau de protons dans la cible, les épaisseurs des feuilles, le débit, la température de l'eau et la conductivité thermique de chaque matériau [43] [67] sont répertoriées dans le Tableau 4.2.

Faisceau		Capsule			Eau	
Intensité [µA]	Energie [MeV]	niobium	or	dépôt	Débit d'eau [W.m ⁻² .K ⁻¹]	Température d'eau [K]
		Épaisseur [µm]				
100	de 14 à 30	100	25 ou 50	x	5000	300
		Conductivité thermique [W.m ⁻¹ .K ⁻¹]				
		53.7	327	42.8		

Tableau 4.2- Paramètres pour déterminer la température de la cible : l'intensité et les énergies du faisceau de protons, les épaisseurs et la conductivité thermique du niobium, de l'or et de l'alliage de Ga_3Ni_2 et le débit et la température du fluide

4.3.1 Détermination d'épaisseur de la cible en fonction d'énergie du faisceau de protons

D'après la formule de production d'un radio-isotope en cible épaisse (cf. équation (2.22), pour optimiser la production d'un radio-isotope selon une voie de réaction nucléaire, il faut choisir pour une épaisseur donnée la meilleure gamme énergétique pour l'interaction faisceau/cible. L'étude de la section efficace de la réaction nous permet de déterminer ces paramètres. Les sections efficaces des réactions $^{\text{nat}}\text{Ga}(p,xn)^{68}\text{Ge}$ et $^{69}\text{Ga}(p,2n)^{68}\text{Ge}$ montrent un maximum

autour de 20,5 MeV. Pour être optimal, il faut que l'énergie du faisceau de protons encadre cette valeur tel que représenté sur la Figure 4.4.

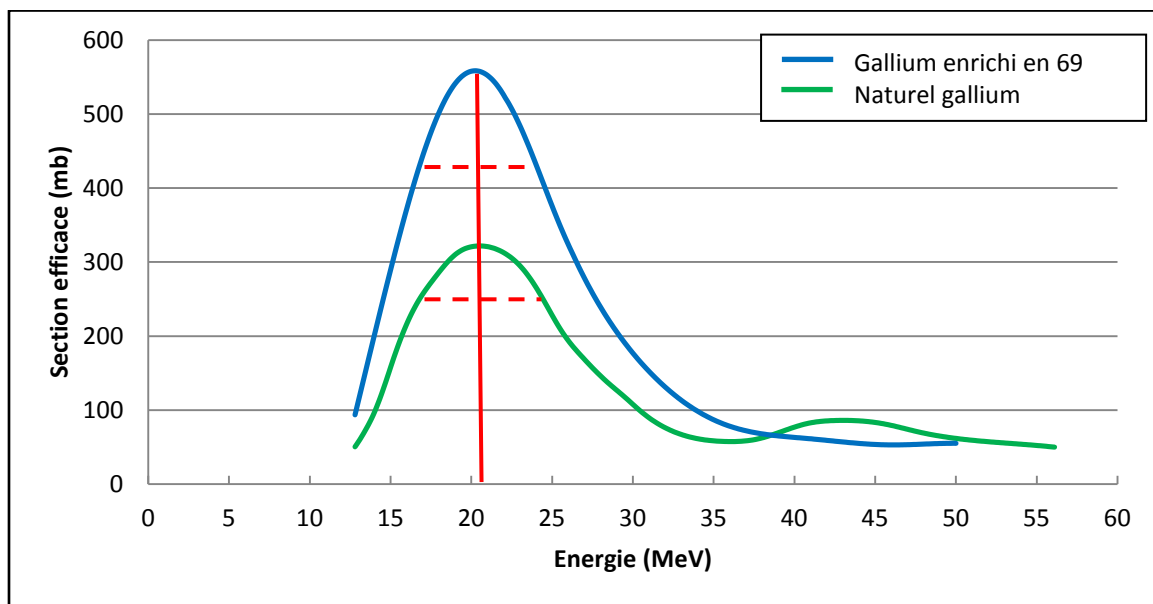


Figure 4.4- Sections efficaces de la réaction nucléaire de $^{69}\text{Ga}(p,2n)^{68}\text{Ge}$ et $^{\text{nat}}\text{Ga}(p,xn)^{68}\text{Ge}$ recommandées par l'IAEA où figurent l'axe de symétrie à 20.5 MeV (trait rouge) et la différence d'énergie d'entrée et de sortie ayant la même valeur de section efficace

L'épaisseur d'alliage de Ga_3Ni_2 a été déterminée selon les étapes suivantes :

- Donner une énergie d'entrée ($20.5 \text{ MeV} < E < 30 \text{ MeV}$) ;
- Par effet de symétrie (Figure 4.4), l'énergie de sortie est connue et la perte d'énergie peut être estimée ;
- Connaissant la perte d'énergie, l'épaisseur de l'alliage de Ga_3Ni_2 est calculée en utilisant SRIM [55].

Le graphe suivant Figure 4.5 a été construit selon ces hypothèses.

L'équation des courbes a été déterminée. Ce sont des polynômes de degré 4 pour les deux courbes,

- Pour ^{69}Ga

$$E(e) = -8.4 * 10^{-13} * e^4 + 2.9 * 10^{-9} * e^3 - 2.6 * 10^{-6} * e^2 + 6.9 * 10^{-3} * e + 20 \quad (4.6)$$

- Pour $^{\text{nat}}\text{Ga}$

$$E(e) = -1.2 * 10^{-12} * e^4 + 4.5 * 10^{-9} * e^3 - 4.4 * 10^{-6} * e^2 + 7.3 * 10^{-3} * e + 20 \quad (4.7)$$

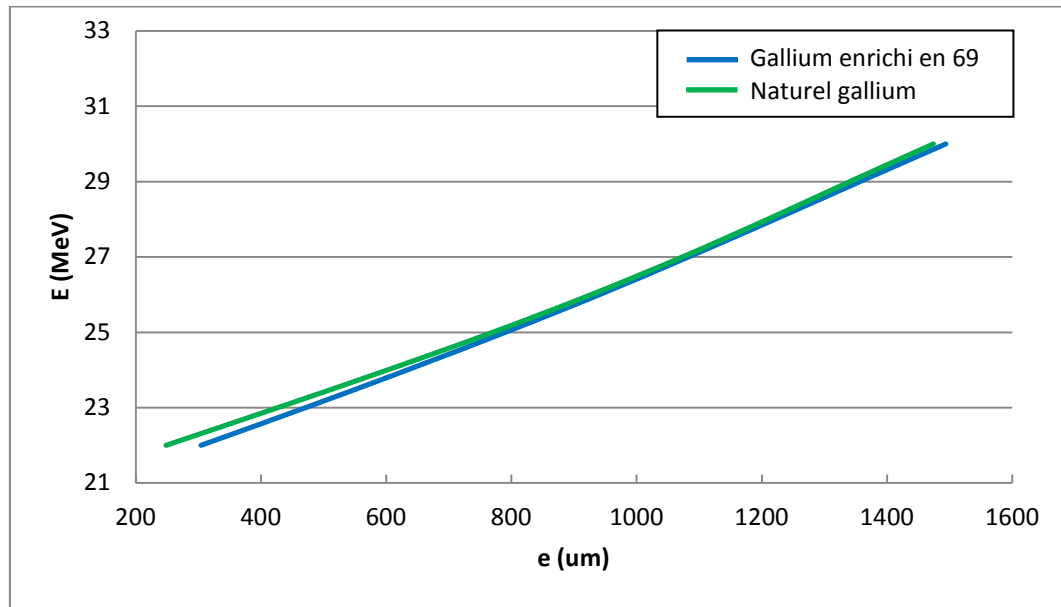


Figure 4.5- Épaisseur de l'alliage de Ga_3Ni_2 en fonction de l'énergie d'entrée du faisceau de protons

4.3.2 Détermination de l'épaisseur de la cible en fonction de la température de Ga_3Ni_2 atteinte lors de l'irradiation

Les formules obtenues à partir de l'équation de la chaleur, chapitre 2 au paragraphe 2.2 et détaillées dans les annexes B, ont permis de déterminer les valeurs des températures de l'alliage de Ga_3Ni_2 en fonction de son épaisseur et de celle de l'or. L'épaisseur d'air entre le niobium et la cible a été considérée et estimée à 1 μm . La Figure 4.6 représente la variation de la température dans la cible en fonction des épaisseurs d'alliage de Ga_3Ni_2 (gallium enrichi en 69 ou gallium naturel) et d'or. Sur la figure, un trait rouge est ajouté, il délimite la frontière de 300°C à ne pas dépasser (la température de fusion de Ga_3Ni_2 est 369°C [18]) pour éviter de prendre le risque pendant l'irradiation de provoquer la fusion de Ga_3Ni_2 . Les résultats pour les deux types de gallium n'étant pas significativement différents, on ne considèrera que le cas de la cible avec gallium naturel.

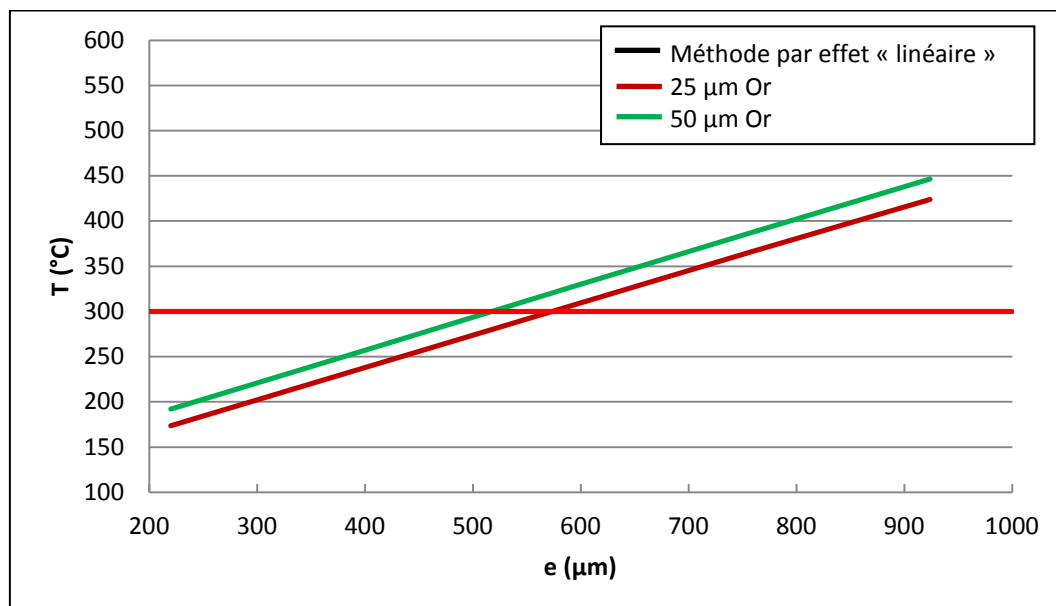


Figure 4.6- Estimation de la température surfacique de l'alliage de Ga_3Ni_2 contenant du gallium naturel en fonction de son épaisseur et celle de l'or. Le trait rouge représenté sur la figure est la température limite que l'on s'est fixé (300°C) de manière à être en dessous de la température de fusion de Ga_3Ni_2 (369°C). La courbe en rouge foncée correspond au cas d'un support en or de $25\ \mu\text{m}$ et celle en vert pour un support en or de $50\ \mu\text{m}$.

L'équation des droites de la Figure 4.6 été déterminée et est présentée dans le Tableau 4.3.

	Épaisseur d'or	natGa
Méthode par effet « linéaire »	$25\ \mu\text{m Or}$	$T(e) = 3.6 * 10^{-1} * e + 97$
	$50\ \mu\text{m Or}$	$T(e) = 3.6 * 10^{-1} * e + 113$

Tableau 4.3- Équation des droites extraites à partir des données présentées dans la Figure 4.6. T désigne la température en degré Celsius et e l'épaisseur de Ga_3Ni_2 en μm

4.4 Limitation d'épaisseur de la cible de Ga_3Ni_2 , d'activité de ^{68}Ge et d'énergie du faisceau de protons

La température limite est choisie à 300°C . Les épaisseurs limites de la cible de Ga_3Ni_2 contenant du ^{69}Ga ou du gallium naturel ont été déterminées en utilisant l'équation des droites figurant dans le Tableau 4.3. Connaissant les épaisseurs limites, les activités produites du ^{68}Ge après 150 heures d'irradiation sont estimées en utilisant les équations 4.4 et 4.5. Enfin, l'énergie d'entrée de la cible en fonction de ces épaisseurs limites a été estimée en utilisant les équations 4.6 et 4.7. Leurs valeurs sont données dans le Tableau 4.4.

	Or	Cible de Ga ₃ Ni ₂		
	Épaisseur [μm]	Épaisseur du dépôt limitée [μm]	Activité produite limitée [mCi]	Gamme d'Énergie [MeV]
Méthode par effet « linéaire »	25	570	188	23
	50	520	172	23

Tableau 4.4- Valeurs d'épaisseur du dépôt, d'activité produite en fin d'irradiation et d'énergie d'entrée en fonction d'épaisseur du support de 25 μm et 50 μm. La température surfacique du dépôt se trouve à 300°C qui correspond à la température maximale pour éviter la fusion du dépôt

L'énergie du faisceau de protons est en moyenne de 23 MeV. Avec cette énergie, en utilisant la feuille d'or de 50 μm comme support de la cible (cf. Chapitre 3 au paragraphe 3.3), l'épaisseur maximale du dépôt sera de 520 μm. Cela permet de générer une activité en ⁶⁸Ge de 172 mCi . Augmenter cette activité est possible si le gallium est enrichi en isotope 69. Elle passera de 172 mCi à 281 mCi avec pratiquement la même épaisseur.

Ces résultats ont pu être comparés à des simulations ANSYS-CFX réalisée avec un faisceau gaussien en intensité. Pour une épaisseur de dépôt de 600 μm, les températures théoriques vont de 500°C à 260°C selon la valeur de l'écart type (sigma) du profil d'intensité du faisceau choisi (respectivement de 4 à 6 mm). La simulation de la température par méthode « linéaire » est en bonne concordance avec le faisceau de sigma égal à 6 mm.

4.5 Pic de Bragg

Lorsque l'on étudie la perte d'énergie des particules dans un matériau, la perte d'énergie linéique augmente jusqu'à atteindre son maximum en fin de parcours de la particule. Un exemple de courbe de la perte d'énergie linéique en fonction de la profondeur de matériau est présenté à la Figure 4.7.

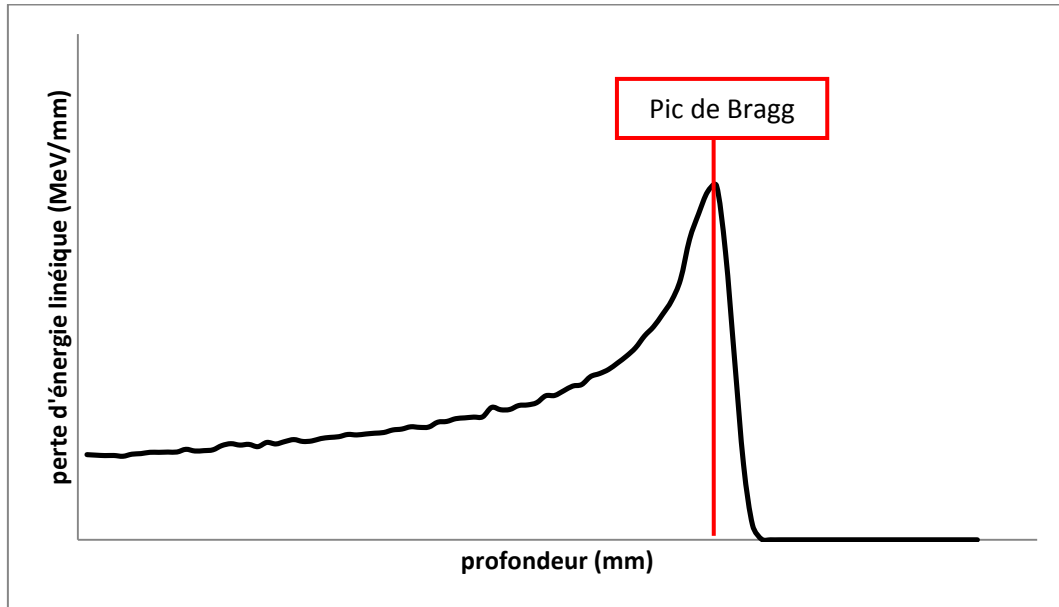


Figure 4.7- Allure de la courbe de la perte d'énergie linéique en fonction de la profondeur de matériaux. Le pic à une profondeur presque maximale est appelé un pic de Bragg

Le pic de perte d'énergie de la Figure 4.7, appelé pic de Bragg, ne doit pas se trouver dans la capsule (niobium, or et Ga_3Ni_2) car il correspond à la perte d'énergie maximale dans la cible qui engendre une augmentation de la température. Avec le logiciel de SRIM [55], il est possible de calculer la perte d'énergie linéique en fonction de l'épaisseur des matériaux et de l'énergie de particules.

Une épaisseur de 520 μm de Ga_3Ni_2 et une énergie d'entrée de 23 MeV pour le faisceau de protons ont été prises pour le calcul. Les épaisseurs de niobium et or sont prises respectivement à 100 μm et 50 μm . La Figure 4.8 montre les pertes d'énergies linéiques des protons dans la cible. Le pic de Bragg se trouve dans l'eau de refroidissement circulant dans la navette. Ces conditions permettent de limiter l'échauffement de la cible. La perte d'énergie linéique dans l'or est importante mais son épaisseur étant faible le dépôt d'énergie est limité. De plus l'or a une bonne conductivité thermique.

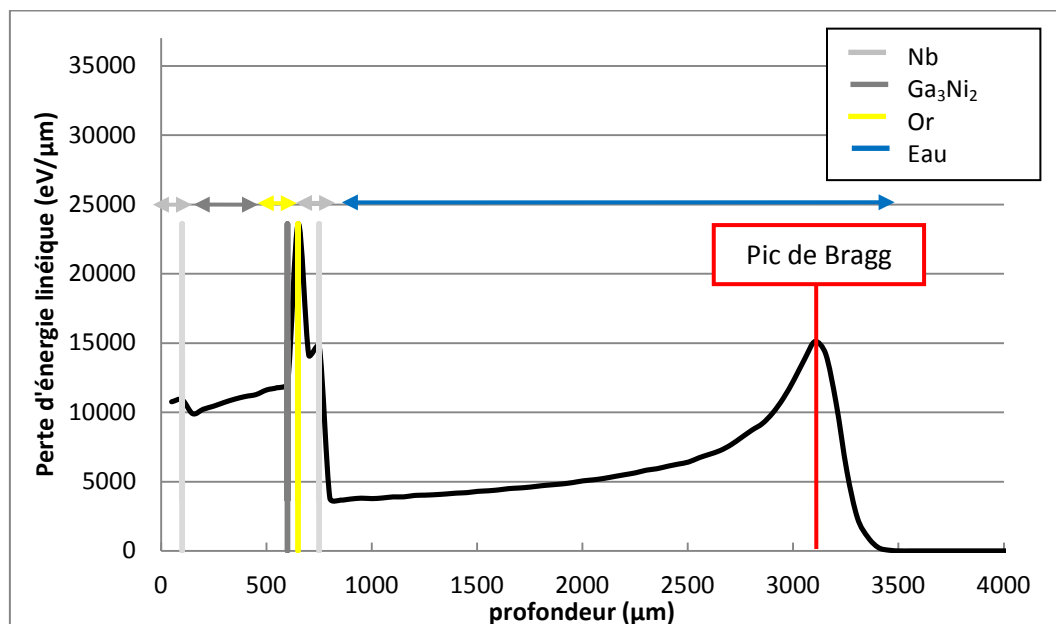


Figure 4.8- Perte d'énergie linéique de protons de 23 MeV dans une cible composée de 100 μm de niobium (Nb), 520 μm de Ga_3Ni_2 et 50 μm d'or. Le pic de Bragg se trouve à 3 mm de profondeur dans l'eau de refroidissement

4.6 Impuretés produites après irradiation

Afin de connaître les radio-isotopes produits à partir de la cible et leurs activités, un dépôt circulaire de 2h sur une feuille de 50 μm d'or a été réalisé. Comme convenu précédemment, l'énergie du faisceau de protons est prise autour de 23 MeV. Comme ARRONAX ne peut fournir des faisceaux d'énergie inférieure à 30 MeV. Des dégradeurs en aluminium permettent de diminuer l'énergie du faisceau jusqu'à 23 MeV. Le Tableau 4.5 résume les paramètres d'irradiation. Lors de ce test à basse intensité, la cible n'a pas été encapsulée ni refroidie. L'épaisseur de la cible est estimée à partir de la densité moyenne calculée soit 7.1 g/cm^3 [55].

Faisceau de protons			Cible de Ga_3Ni_2			Feuille d'or	
Energie [MeV]	Intensité [nA]	Durée [min]	Masse [g]	Epaisseur* [μm]	Surface [cm^2]	Epaisseur [μm]	Surface [cm^2]
23	54	30	0.0943	53	2.4	50	6.5

Tableau 4.5- Paramètres du faisceau de protons, de la cible et de l'or pour déterminer les impuretés produites après irradiation. Le symbole * indique que l'épaisseur doit être vérifiée car la densité de l'alliage n'est pas connue, elle a été déterminée théoriquement

Les rayonnements γ émis par la cible suite à l'irradiation ont été caractérisés par le détecteur de spectrométrie γ . Les courbes d'étalonnage en énergie et en efficacité ont été déterminées (cf. Chapitre 2 au paragraphe 2.3.2). Le logiciel Fitzpeak a été utilisé pour traiter les résultats

[62]. Les isotopes produits par la cible provenant du gallium et du nickel naturels sont nombreux. Nous avons choisi de ne pas lister les isotopes provenant du support en or. Afin de connaître l'origine de la production d'isotopes, le calcul de l'énergie du seuil de la réaction nucléaire est utilisé [68].

Deux mesures d'activité ont été effectuées 1 jour et 3 jours après la fin de l'irradiation pendant respectivement 2h et 48h de comptage en position g3 (cf. Chapitre 2 au paragraphe 2.3.2). Le premier comptage a permis d'analyser les isotopes ayant des périodes de demi-vie courtes et le second celles avec les demi-vies longues, les premiers ayant décrus. Le temps mort pour le premier comptage était de 6% et pour le second de 2%. Ces faibles temps morts garantissent une bonne probabilité de détection des rayonnements γ . Le Tableau 4.6 donne pour les isotopes créés, leurs caractéristiques physiques, leurs énergies de désintégrations et leurs activités EOB. Les activités EOB ont été obtenues à partir des énergies de désintégration γ sélectionnées afin d'éviter des interférences à l'exception des isotopes de ^{67}Ga et ^{67}Cu . Pour les isotopes ayant plusieurs énergies de raie γ utilisables, leurs activités ont été déterminées en utilisant la valeur moyenne pondérée obtenue à partir de l'équation 2.19 du chapitre 2.

À partir de gallium naturel						
Isotopes	Période de demi-vie	Énergie de raie- γ [KeV]	Intensité de raie- γ [%]	Activités [KBq]	Incertitudes des activités [%]	Fils
^{68}Ga (2) (3)	67.71m 8	1077.34	3.22	1.00	16	^{68}Zn
^{67}Ga	3.2627j 5	184.576 300.217	24.410 10 16.64 12	-	-	^{67}Zn
^{67}Cu	61.83h 12	184.577	48.7 3	-	-	^{67}Zn
^{61}Cu (1)	3.333h 5	282.956 656.008	12.2 22 10.8 20	68	49	^{61}Ni
^{69}Ge	39.05h 10	574.1 871.98 1106.77	13.3 18 11.9 16 36	21	3	^{69}Ga
^{68}Ge (5)	270.95j 16	-	-	1	13	$^{68}\text{Ga}^*$
^{65}Zn	243.93j 9	1115.539	50.04 10	0.3	6	^{65}Cu

À partir de nickel naturel						
^{57}Ni	35.60h 6	1377.63	81.7 24	59	8	$^{57}\text{Co}^*$
^{56}Ni	6.075j	158.38	98.8	0.01	9	$^{56}\text{Co}^*$
^{57}Co (4)	271.74j 6	136.47	10.68 8	1	4	^{57}Fe
^{56}Co (4)	77.236j 26	846.770	99.9399	0.1	8	^{56}Fe
^{55}Co (2)	17.53h 3	1408.5	16.9 8	21	12	^{55}Fe

Tableau 4.6- Isotopes créés après irradiation. Les symboles (1) et (2) désignent que l'isotope a été analysé respectivement 1 jour ou 3 jours après le tir. Le symbole (3) indique que l'isotope a été créé par désintégration. Le symbole (4) indique que l'isotope a été produit par l'irradiation et aussi a été créé par désintégration. Le symbole (5) indique que l'activité de l'isotope a été calculée car n'émettant pas de rayonnements γ . Les autres isotopes sans symboles ont été analysés à la fois 1 jour et 3 jours après le tir. Enfin, le symbole * désigne un élément fils qui est lui-même radioactif.

L'objectif de l'irradiation de la cible par les protons est de produire le ^{68}Ge qui va se désintégrer en ^{68}Ga . Le ^{68}Ge n'émettant les rayonnements γ [1] son activité EOB peut être calculée en résolvant l'équation de Bateman, ou de filiation de deux isotopes dépendants, en se basant sur l'hypothèse que la période radioactive de l'isotope père est très grande devant celle de son fils :

$$A_{68\text{Ga}}(t) \simeq A_{68\text{Ge}}(t_0) * \frac{\lambda_{68\text{Ga}}}{\lambda_{68\text{Ga}} - \lambda_{68\text{Ge}}} * (e^{-\lambda_{68\text{Ge}} t_{\text{mes}}} - e^{-\lambda_{68\text{Ga}} t_{\text{mes}}}) \quad (4.8)$$

$A_{68\text{Ge}}(t_0)$ et t_{mes} sont respectivement l'activité en ^{68}Ge au début du comptage et la durée du comptage. $A_{68\text{Ga}}(t)$ est l'activité mesurée par spectrométrie γ (cf. équation 2.18 du chapitre 2). $A_{68\text{Ge}}(t_0)$ au moment du comptage peut être déterminé pour remonter à l'activité en EOB.

Le logiciel Fitzpeak [62] calcule cette activité de ^{68}Ge en EOB connaissant sa filiation avec le ^{68}Ga . L'activité mesurée pour le ^{68}Ga est de 1 kBq avec 13% d'incertitude. En supposant la

densité du Ga_3Ni_2 à 7.1 g/cm^3 , une épaisseur de $520 \text{ }\mu\text{m}$, soit 900 mg pour une surface de 2.4 cm^2 , l'irradiation de cette cible pendant 150 h avec une intensité de $100 \text{ }\mu\text{A}$ donnerait une activité EOB en ^{68}Ge de 143 mCi . Cette activité est plus faible que celle calculée à partir de l'ajustement de la section efficace dans les mêmes conditions. Ce résultat provient d'une estimation de production à partir de la section efficace à 23 MeV supposée constante. En réalité les sections efficaces réelles lors de la production en cible épaisse à $520 \text{ }\mu\text{m}$ sont supérieures. La production estimée dans ces conditions donne $10.62 \text{ }\mu\text{Ci}/\mu\text{A.h.g}$.

Dans le Tableau 4.6, les isotopes produits venant de

- gallium sont $^{67,68}\text{Ga}$, $^{61,67}\text{Cu}$, $^{68,69}\text{Ge}$ et ^{65}Zn ;
- nickel sont $^{56,57}\text{Ni}$ et $^{55,56,57}\text{Co}$.

Et les isotopes stables après désintégration sont le zinc, le gallium, le cobalt et le fer. La production des impuretés (sauf pour ^{68}Ge) radioactives est donnée dans le tableau (cf. Tableau 4.7) avec en plus l'activité estimée pour une irradiation de 150 h à $100 \text{ }\mu\text{A}$.

	À partir de gallium naturel						
Isotopes	^{67}Ga	^{68}Ga	^{61}Cu	^{67}Cu	^{68}Ge	^{69}Ge	^{65}Zn
Période de demi-vie	3.2627j 5	67.71m 8	3.333h 5	61.83h 12	270.95j 16	39.05h 10	243.93j 9
Production [$\mu\text{Ci}/\mu\text{A.h.g}$]	-	11	720	-	11	221	3

	À partir de nickel naturel				
Isotopes	^{56}Ni	^{57}Ni	^{55}Co	^{56}Co	^{57}Co
Période de demi-vie	6.075j	35.60h 6	17.53h 3	77.236j 26	271.74j 6
Production [$\mu\text{Ci}/\mu\text{A.h.g}$]	0.1	623	222	1	11

Tableau 4.7 : Production des isotopes venant de l'alliage Ga/Ni

La production du ^{61}Cu ($T_{1/2}=3.333 \text{ h}$), $720 \text{ }\mu\text{Ci}/\mu\text{A.h.g}$, est la plus importante parmi les isotopes du Tableau 4.7. Le ^{57}Ni ($T_{1/2} = 35.60 \text{ h}$) est la 2^{ème} production la plus importante ($623 \text{ }\mu\text{Ci}/\mu\text{A.h.g}$). Vient ensuite 2 isotopes, ^{69}Ge ($T_{1/2} = 39.05 \text{ h}$) et ^{55}Co ($T_{1/2} = 17.53 \text{ h}$), ayant leurs productions presque identiques ($220 \text{ }\mu\text{Ci}/\mu\text{A.h.g}$). Deux isotopes possédant des périodes longues, ^{56}Co et ^{57}Co , respectivement 77 j et 270 j avec leurs productions respectivement de $145 \text{ }\mu\text{Ci}/\mu\text{A.h.g}$ et $9 \text{ }\mu\text{Ci}/\mu\text{A.h.g}$ décroîtront lentement. La production la plus faible est le ^{56}Ni , $0.1 \text{ }\mu\text{Ci}/\mu\text{A.h.g}$. Les impuretés les plus gênantes sont le ^{69}Ge ($T_{1/2} = 39.05 \text{ h}$) qui a les mêmes propriétés chimiques que le ^{68}Ge et les isotopes à vie longue que sont $^{56,57}\text{Co}$. Dans le premier cas, on déterminera le temps de décroissance nécessaire avant de faire la chimie de manière à être conforme à la pharmacopée, dans le second cas, on aura un traitement des déchets adaptés.

Sur ARRONAX, nous prévoyons d'irradier la cible de Ga/Ni en même temps que les cibles de production de strontium pour utiliser les protons qui sortent de ces cibles avec une énergie

< 40 MeV. Un batch de production typique est de 150h avec une intensité de 100 μ A. Dans ces conditions et en supposant que la section efficace de production du germanium est constante, on obtient à partir des valeurs du test les activités suivantes : pour le ^{68}Ge 140 mCi et pour le ^{69}Ge environ 3000 mCi. Si on laisse décroître la cible 60 jours après EOB, l'activité de ^{69}Ge sera inférieure à 1 Bq.

En utilisant les informations de la littérature [17] [33], on peut comparer ce que nous avons obtenu avec ce que font les autres laboratoires producteur de ^{68}Ge . Ces informations sont répertoriées dans le Tableau 4.8 :

Site accélérateur	iThemba Laboratories/NAC	Brookhaven National Laboratory (BNL)	Los Alamos National Laboratory (LANL)	Cyclotron Co., Ltd, Obninsk (valeurs maximales)	Cyclotron CGR560 Brussel	ARRONAX (valeurs estimées)
Production massique [$\mu\text{Ci}/\mu\text{A.h.g}$]	3	0.25	8	20000	-	11
Production [$\mu\text{Ci}/\mu\text{A.h}$]	12	21	31	-	31	10
Intensité intégrée [mA.h]	37	50	60	110	-	15

Tableau 4.8 : Production du ^{68}Ge dans les différents laboratoires. Certains font cette production en parallèle des productions de strontium (iThemba Laboratories/NAC, Brookhaven National Laboratory, Los Alamos National Laboratory et dans le futur Arronax), d'autres ne produisent que le ^{68}Ge (Cyclotron Co., Ltd, Obninsk).

La production massique du ^{68}Ge à ARRONAX est proche de celle de Los Alamos National Laboratory comme on peut le voir au Tableau 4.8. La production au Cyclotron Co., Ltd, Obninsk est très grande devant les autres. En dehors de ce cyclotron, le rendement de production des autres cyclotrons plus faible est compensé par une durée d'irradiation plus longue et l'intensité du faisceau plus importante pour augmenter l'activité en ^{68}Ge . Nous avons prévu d'irradier à une intensité de 100 μA pendant 150 h, l'intensité intégrée est de 15 mA.h à comparer à 37 mA.h, 50 mA.h et 60 mA.h respectivement pour iThemba, BNL et LANL. Au final, la production du ^{68}Ge à ARRONAX en supposant que l'épaisseur de la cible est limitée à 520 μm sera proche celle de iThemba. Tout cela est fortement dépendant des hypothèses de calcul thermique. Si on peut augmenter l'épaisseur jusqu'à 600 μm voir un peu plus, on aura une valeur plus importante que celle donnée au Tableau 4.8.

Chapitre 5

Production du ^{67}Cu : Nouvelles mesures de la section efficace (p,2p)

5 Production du ^{67}Cu : Nouvelles mesures de la section efficace (p,2p)

Comme indiqué dans l'introduction, avec le cyclotron ARRONAX, nous pouvons utiliser la voie de production (p,2p) pour produire avantageusement le ^{67}Cu en utilisant une cible enrichie du ^{68}Zn . L'objectif du travail présenté dans ce chapitre est de mesurer les sections efficaces de production de la réaction $^{68}\text{Zn}(p,2p)$ sur une gamme en énergie allant de 40 MeV à 70 MeV. Pour cela nous utiliseront la méthode des « stacked foils » (empilement de feuilles) décrite dans le chapitre 2 au paragraphe 2.3 et les faisceaux de protons disponibles dans la salle expérimentale AX du GIP ARRONAX. Dans cette méthode, un empilement de feuilles correspondant aux cibles, moniteurs et dégradeurs est irradié par un faisceau dont les caractéristiques sont connues. Les isotopes d'intérêts dans chaque feuille sont identifiés par spectroscopie γ . Les sections efficaces de productions sont alors définies pour chacune des cibles permettant d'obtenir la dépendance en énergie des sections efficaces de production. Dans le paragraphe 5.1, la procédure de fabrication des cibles de ^{68}Zn sera présentée. Le choix de l'utilisation de cibles enrichies s'est imposé compte tenu de la faible valeur attendue pour les sections efficaces de production du ^{67}Cu et de l'abondance modérée de l'isotope 68 dans le zinc naturel (18.45% [1]). La réalisation du « stack » et la définition des paramètres d'irradiation seront présentés dans le paragraphe 5.2. Le choix des moniteurs utilisés est discuté dans le paragraphe 5.3.

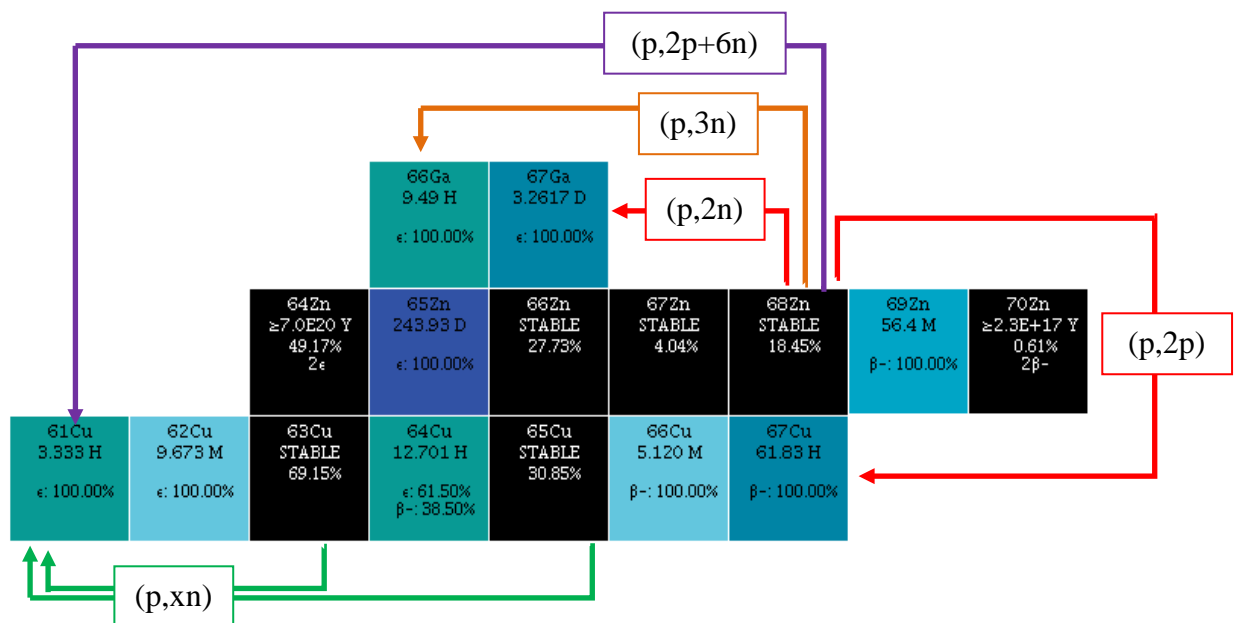


Figure 5.1- Extrait de la carte des nucléides de Karlsruhe avec indication des processus de transmutation $^{68}\text{Zn}(p,2p)$, $^{68}\text{Zn}(p,xn)$, $^{68}\text{Zn}(p,2p+6n)$, $^{nat}\text{Cu}(p,xn)$

Lors de l'irradiation de la cible avec des protons de haute énergie, de nombreuses réactions nucléaires sont induites dans le ^{68}Zn engendrant, outre l'isotope d'intérêt, de nombreuses impuretés : ^{67}Ga , ^{66}Ga , ^{61}Cu , ^{64}Cu ... La Figure 5.1 présente pour ces radio-isotopes les différentes voies de réactions de transmutation à partir du ^{68}Zn tandis que les données nucléaires [1] associées sont rappelées dans le Tableau 5.1.

	Période radioactive	Voie de production	Énergie seuil [MeV]	Énergie des γ [keV]	Intensité (%)
^{67}Cu	61.83 h 12	$^{68}\text{Zn}(p,2p)$	10.125	184.577 208.951 300.219 393.529	48.7 3 0.115 5 0.797 11 0.220 8
^{61}Cu	3.333 h 5	$^{68}\text{Zn}(p,2p+6n)$	64.685	282.956 656.008	12.2 22 10.8 20
^{67}Ga	3.2617 d 5	$^{68}\text{Zn}(p,2n)$	12.159	184.576 208.950 300.217 393.527	24.410 10 2.460 10 16.64 12 4.56 24
^{66}Ga	9.49 h 3	$^{68}\text{Zn}(p,3)$	23.552	1039.220	37.0 20

Tableau 5.1- Données nucléaires des nucléides

Parmi les radio-isotopes produits, le ^{67}Ga est le plus contraignant pour les études que l'on souhaite mener. Cet isotope du gallium décroît vers le ^{67}Zn qui est aussi le noyau fils du ^{67}Cu . Il possède, comme on peut le voir dans le Tableau 5.1, les mêmes raies γ que le ^{67}Cu . Les périodes radioactives de ces deux isotopes sont comparables (61.83h à comparer à 78.281h) et on ne peut pas donc jouer sur le temps pour espérer discriminer les 2 isotopes. Bien que les intensités associées aux différentes raies γ soient différentes, on ne peut pas jouer sur cela pour remonter aux activités de chaque isotope car les productions attendues sont très différentes dans la gamme d'énergie du faisceau qui nous intéresse. Sur la Figure 5.2 sont représentées les sections efficaces associées aux réactions nucléaires $^{68}\text{Zn}(p,2p)^{67}\text{Cu}$ et $^{68}\text{Zn}(p,2n)^{67}\text{Ga}$. On peut constater un écart important entre les 2 valeurs de sections efficaces pouvant aller jusqu'à un facteur 100 pour certaines énergies des protons. On aura donc une production beaucoup plus importante de ^{67}Ga dans notre cible que de ^{67}Cu ce qui rend l'utilisation d'une méthode de résolution par système linéaire hasardeuse et peu précise. Cette technique que nous avons nommée « technique *Branching Ratio*, BR » sera néanmoins présentée dans le paragraphe 5.4.

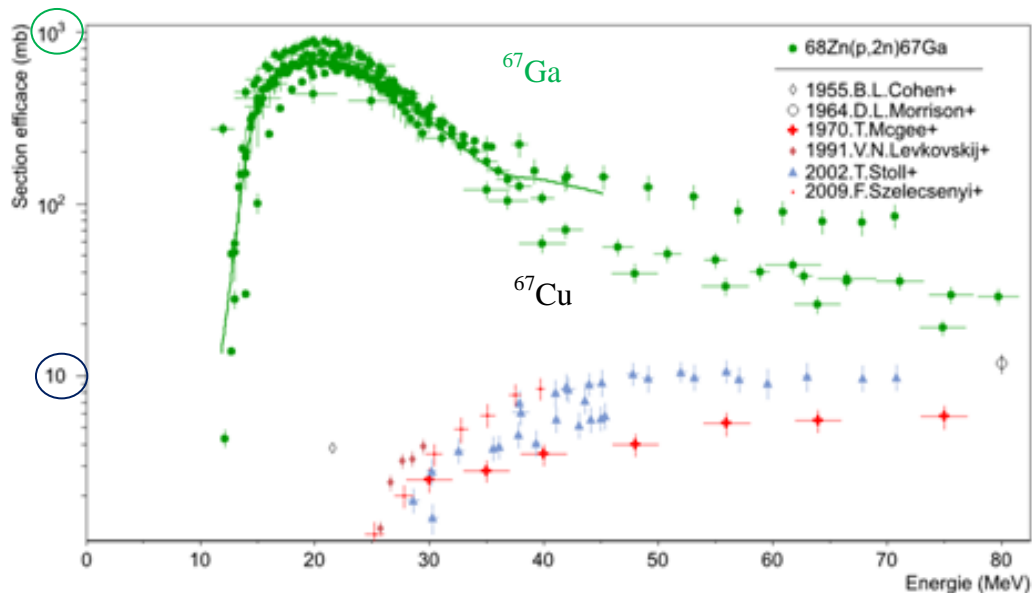


Figure 5.2- Évaluations de la section efficace de $^{68}\text{Zn}(p,2p)^{67}\text{Cu}$ et de $^{68}\text{Zn}(p,2n)^{67}\text{Ga}$ d'énergie jusqu'à 80 MeV

Pour obtenir des résultats précis, il a été décidé d'effectuer la séparation chimique du gallium et du cuivre à l'issue des irradiations de manière à pouvoir éliminer les interférences lors de la mesure par spectroscopie γ . La procédure de chimie sera détaillée dans le paragraphe 5.5 et les résultats obtenus présentés dans le paragraphe 5.6. Dans le paragraphe 5.7, nous avons calculé à partir de nos valeurs mesurées la production du ^{67}Cu attendue sur une installation comme le cyclotron ARRONAX.

5.1 Préparation de la cible

Pour mesurer les sections efficaces de production du ^{67}Cu à partir du ^{68}Zn , nous avons décidé d'utiliser des cibles enrichies du ^{68}Zn contrairement à un auteur qui a utilisé du Zn naturel [31]. Le ^{68}Zn a été obtenu auprès du fournisseur *Chemgas* (Boulogne, France). Il a un taux d'enrichissement de 98.78%. La composition isotopique du zinc enrichi utilisé est présentée dans le Tableau 5.2 avec la composition du zinc naturel.

Isotope	^{64}Zn	^{66}Zn	^{67}Zn	^{68}Zn	^{70}Zn
^{68}Zn	0.18	0.13	0.55	98.78	0.36
Zinc naturel	49.17	23.73	4.04	18.45	0.61

Tableau 5.2- Distribution isotopique de zinc enrichi en 68 utilisé comme cible et l'abondance des différents isotopes dans le zinc naturel

L'utilisation du zinc enrichi en isotope 68 permet de maximiser la production du ^{67}Cu dont la section efficace de production attendue est faible, de limiter la contribution de la réaction parasite $^{70}\text{Zn}(p,2p+2n)$ et de limiter la production de contaminants qui viendront augmenter de manière importante le temps mort du système de détection. Le zinc enrichi étant disponible

uniquement sous forme de poudre, il nous a fallu développer une procédure pour fabriquer les cibles que nous utiliserons dans les « stacks ». Nous avons choisi d'utiliser une méthode d'électrodéposition du zinc sur un support en argent.

5.1.1 Dissolution du ^{68}Zn et préparation de l'électrolyte

Pour dissoudre la poudre du ^{68}Zn , nous avons utilisé de l'acide nitrique. Comme la solution finale doit contenir le sulfate de zinc avec un minimum de trace de nitrate venant de l'acide nitrique, nous avons utilisé la procédure de préparation suivante :

- Dissolution des poudres du ^{68}Zn avec de l'acide nitrique à une concentration de 5 mol/L,
- Évaporation de la solution sur une plaque chauffante à 250°C; une journée suffit à tout évaporer. On obtient alors des poudres de nitrate de zinc hydraté,
- Dissolution des poudres avec de l'acide sulfurique à une concentration de 5 mol/L,
- Évaporation de la solution sur une plaque chauffante à 350°C (la température d'ébullition de l'acide sulfurique est à 337°C). Les poudres contenues sont maintenant le sulfate de zinc,
- Dissolution des poudres avec une solution d'acide sulfurique de pH égal à 2. Le volume est calculé en fonction de la masse du zinc pour avoir au final une concentration de 3 g/L,
- Une partie aliquote de la solution obtenue est prélevée pour déterminer la concentration à l'ICP-optique [41] et vérifier que la concentration en zinc est bien 3 g/L.

5.1.2 Électrodéposition du ^{68}Zn

La solution du zinc à 3 g/L et à pH 2 est placée dans la cellule d'électrodéposition (cf. Figure 2.6). L'électrode auxiliaire utilisée est un barreau de platine et l'électrode de travail est notre support en argent (feuille d'argent d'épaisseur entre 10 μm et 20 μm acheté chez Goodfellow). On travaille à une température de 30°C, avec une agitation à 300 trs/min et on applique une tension de -1.6 V/ENH pour réaliser l'électrodéposition du zinc⁵. À cette tension, les cations de zinc réduisent à la cathode selon l'équation 5.1 :



Tandis que les molécules d'eau s'oxydent à l'anode (équation 5.2) :



L'épaisseur de la feuille d'argent support étant mince (entre 10 μm et 20 μm), cette feuille est souple et fragile. On place donc derrière cette feuille un support solide en argent, d'épaisseur 1 mm afin de renforcer la solidité de la cathode et d'assurer la bonne adhésion sur la cellule d'électrodéposition. Cela permet d'éviter une éventuelle fuite de la solution.

⁵ Ces paramètres ont été déterminés par l'équipe d'Arronax

Le dépôt obtenu a une forme circulaire de diamètre 18 mm comme on peut le voir à la Figure 5.3 [69] adaptée aux conditions d'irradiation (les collimateurs placés au bout de la ligne faisceau ont des diamètres internes de 10 mm sur AX (cf. Figure 1.4).

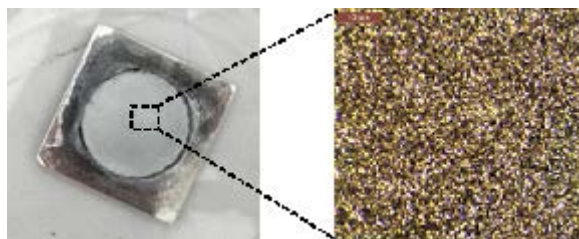


Figure 5.3- Photos du dépôt (d'épaisseur de 10 μm) de zinc sur la feuille d'argent d'épaisseur de 10 μm . La photo de gauche a été prise en vue normale et celle de droite a été grossie 200 fois avec le microscope optique LEICA M161C

On constate la bonne qualité des dépôts obtenus : ils sont homogènes et sans dendrites. L'épaisseur des dépôts que l'on souhaite pour nos expériences de « stacked-foils » est d'environ 10 μm . Ces épaisseurs sont obtenues par pesée et correspondent donc à une épaisseur moyenne. Les épaisseurs des cibles utilisées lors de chaque irradiation sont données au Tableau 5.3.

5.2 Préparation de « stack » et définition des paramètres d'irradiations

5.2.1 Préparation de « stack »

Les « stacks » sont composés d'un empilement de feuilles. En amont de chaque feuille cible (^{68}Zn sur la feuille d'argent), une feuille moniteur de forme circulaire de même diamètre est positionnée avec précision comme le montre la Figure 5.4 [69]. On s'assure ainsi que le flux de particules traversant la feuille moniteur est le même que celui traversant le dépôt du ^{68}Zn .



Figure 5.4- Photo de la cible (gauche) et avec le moniteur (couleur cuivre) posé dessus (droite)

En raison de la nécessité d'un traitement chimique et de la courte période de demi-vie du ^{61}Cu (environ 3,3 heures, Tableau 5.1) qui est utilisé comme traceur, pour déterminer les rendements de séparation chimique (voir paragraphe 5.5.3), seules deux feuilles cibles sont irradiées à chaque fois. La disposition de l'ensemble des feuilles d'un stack (cibles en rouge, moniteur en jaune et dégradeurs en crème) est schématisée sur la Figure 5.5.

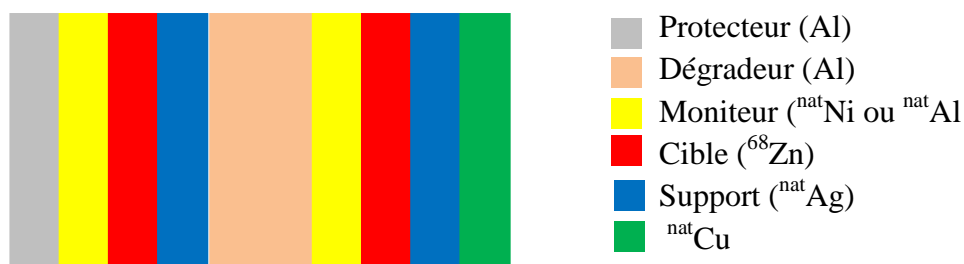


Figure 5.5- Empilement typique des feuilles utilisé lors de nos expériences

On remarque l'ajout d'une feuille d'aluminium (gris sur la Figure 5.5) pour protéger la face avant du « stack » et celui d'une feuille de cuivre naturel en aval (vert sur la Figure 5.5) pour produire du ^{61}Cu qui sert de traceur pour la détermination des rendements de séparation chimique. Il est possible de produire le ^{61}Cu (Figure 5.1) par la réaction nucléaire $^{\text{nat}}\text{Cu}(p,x)^{61}\text{Cu}$ (énergie de seuil $E_s = 20.004 \text{ MeV}$). Lors de la 7^{ème} irradiation, où le faisceau a été utilisé à haute énergie ($E_p = 70,4 \text{ MeV}$, tableau 5.3), il a été possible de produire une activité suffisante du ^{61}Cu directement dans la cible par l'intermédiaire de la réaction de $(p, 2p+6n)$ sur ^{68}Zn qui a un seuil de $E_s = 64.685 \text{ MeV}$.

5.2.2 Paramètres d'irradiations

Le tableau 5.3 récapitule les informations associées aux 9 irradiations qui ont été réalisées à ARRONAX (épaisseur du dépôt du ^{68}Zn , énergie du faisceau de protons, durée d'irradiation et valeur moyenne du courant). Comme on peut voir dans le Tableau 5.3, la durée d'irradiation a varié de 30 min à 90 min et l'intensité du faisceau a augmenté de 100 nA pour les premières irradiations jusqu'à 220 nA pour les dernières. L'augmentation de la durée et de l'intensité a permis d'optimiser la production du ^{61}Cu issu de la feuille du cuivre en fin de « stack » ainsi que la production du ^{67}Cu dans les cibles du ^{68}Zn . L'épaisseur du dépôt des 5^{ème} et 6^{ème} irradiations était plus importante (20 μm au lieu de 10 μm). Augmenter l'épaisseur du dépôt a permis d'avoir plus d'activité du ^{67}Cu mais il s'est avéré que cela n'était pas nécessaire, les activités produites étant suffisante avec 10 μm . Donc à partir de la 7^{ème} irradiation, l'épaisseur a été de nouveau de 10 μm .

N° d'irradiation	Date d'irradiation	Nombres de feuilles de ^{68}Zn	Epaisseur de dépôts [μm]	Énergie du faisceau de protons [MeV]	Durée d'irradiation [s]	Valeur moyenne du courant [nA]
1	10/07/2012	2	8.52 et 11.2	54.5	1800	104.5
2	25/07/2012	2	7.88 et 9.20	46.3	3600	101.6
3	13/08/2012	2	9.51 et 8.93	54.5	3660	152.8
4	29/08/2012	2	11.2 et 9.68	59.6	3600	167.2
5	03/12/2012	2	15.0 et 20.3	59.6	5400	205.4
6	10/12/2012	2	20.1 et 20.0	43.3	5400	211.8
7	21/05/2013	2	6.98 et 10.0	70.4	4200	188.2
8	27/06/2013	2	9.94 et 9.27	46.3	4320	228.6
9	01/07/2013	2	9.25 et 9.77	54.0	3600	208.7

Tableau 5.3- Résumé des paramètres d'irradiation à ARRONAX

5.3 Choix des moniteurs

Les moniteurs correspondent à des matériaux pour lesquels des réactions nucléaires ont été validées par un panel d'experts, réunis sous l'égide de l'Agence Internationale de l'Énergie Atomique (IAEA). Les différentes réactions moniteurs sont référencées sur le site de l'IAEA [61]. Le choix du moniteur dépend de l'énergie d'irradiation souhaitée et du type de particules du faisceau ainsi que des conditions expérimentales. Dans notre cas, l'irradiation est réalisée en fin d'après-midi et le « stack » est laissé en décroissance toute la nuit. Les opérations de chimie sont débutées tôt le matin et se poursuivent sur toute la journée. La priorité est donc donnée aux comptages liés aux cibles et aux étapes de chimie. Les moniteurs sont donc mis en comptage en dernier, une fois l'ensemble des opérations achevées. Il faut donc choisir un moniteur avec une période radioactive pas trop courte et une section efficace pas trop faible. Ici, deux moniteurs ont été sélectionnés pour couvrir la gamme des énergies utilisées (entre 30 MeV et 70 MeV) et pour éviter les interférences avec les cibles utilisées : l'aluminium et le nickel. Dans le cas du nickel, on a choisi la réaction $^{nat}\text{Ni}(p,x)^{57}\text{Ni}$ (cf. Figure 5.6). Le moniteur du nickel est utilisé pour des énergies du projectile inférieures à 50 MeV qui est la limite haute validée par les experts. Au-delà, on a utilisé la réaction $^{27}\text{Al}(p,x)^{22}\text{Na}$ de l'aluminium Figure 5.6.

Le choix des moniteurs varie d'un auteur à l'autre comme le montre le Tableau 5.4. La plupart des auteurs ont utilisé des réactions sur le cuivre comme référence, quelques-uns l'aluminium comme Stoll et al. [27] et Szelecsenyi et al. [28]. Dans le cas du cuivre, plusieurs réactions peuvent être utilisées : $^{nat}\text{Cu}(p,x)^{56}\text{Co}$, $^{nat}\text{Cu}(p,x)^{62}\text{Zn}$, $^{nat}\text{Cu}(p,x)^{63}\text{Zn}$ et $^{nat}\text{Cu}(p,x)^{65}\text{Zn}$. Les valeurs recommandées par l'IAEA [61] sont présentées sur la Figure 5.7.

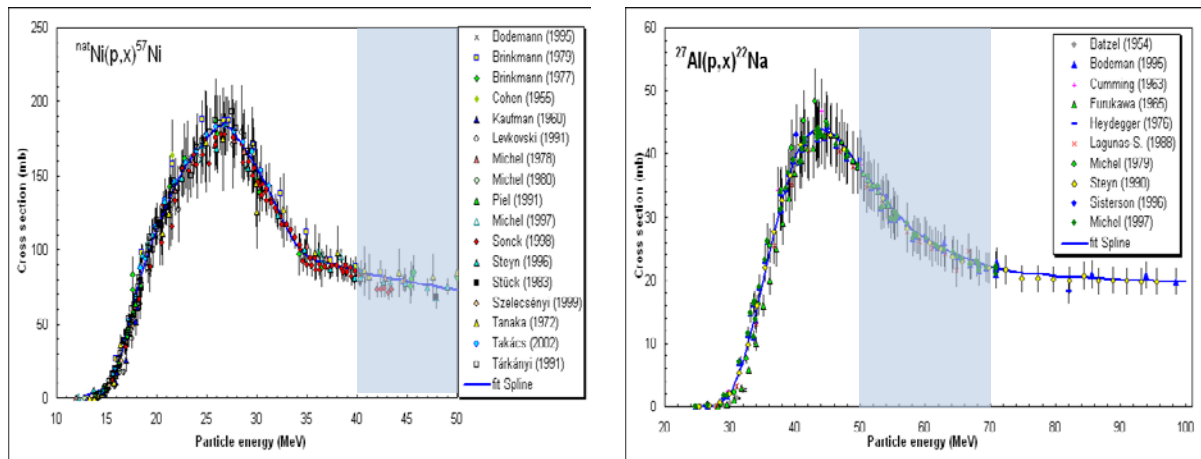


Figure 5.6- Sections efficaces des réactions nucléaires $^{nat}\text{Ni}(p,x)^{57}\text{Ni}$ et $^{27}\text{Al}(p,x)^{22}\text{Na}$ recommandées par les experts de l'IAEA

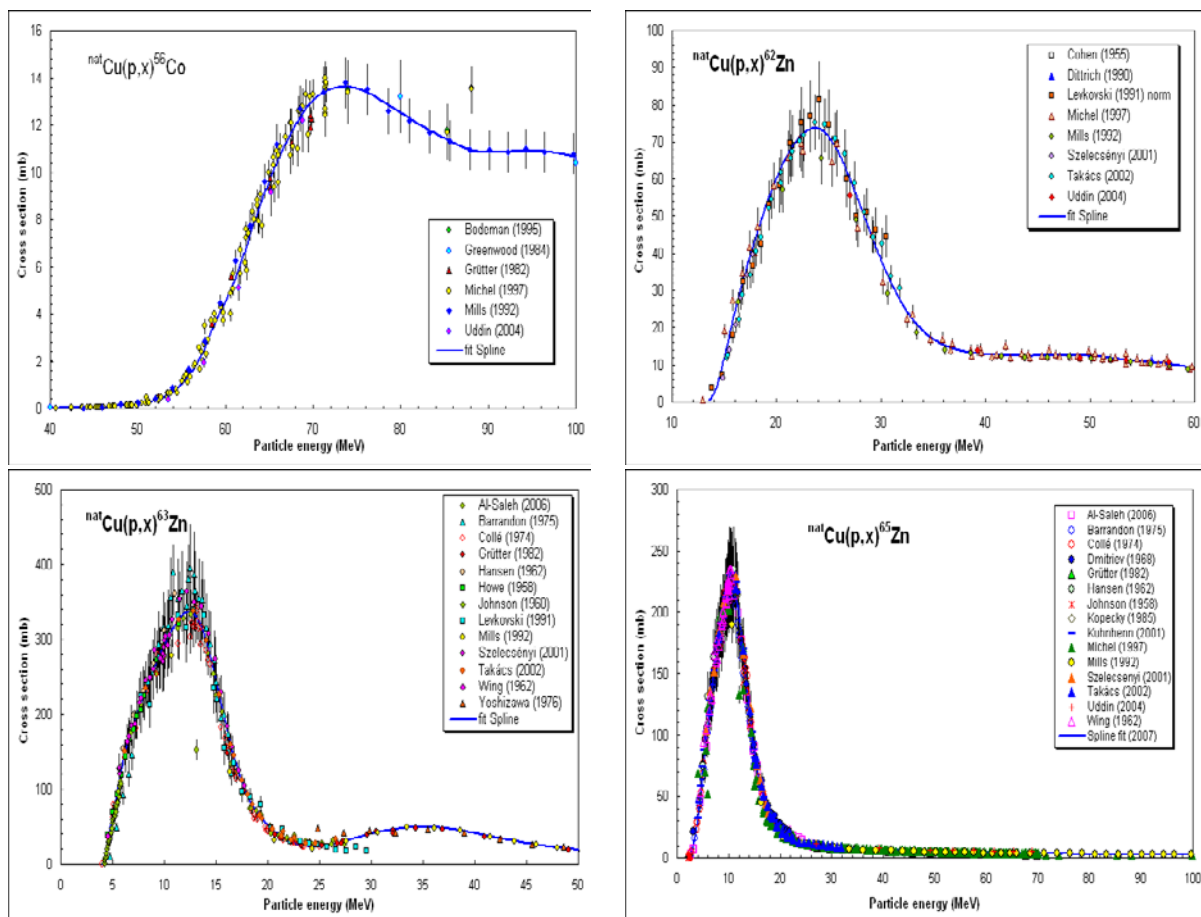


Figure 5.7- Sections efficaces de la réaction nucléaire de $^{nat}\text{Cu}(p,x)$ validées par les experts de l'IAEA. Les radionucléides référencés sont ^{54}Co , ^{62}Zn , ^{63}Zn et ^{65}Zn

Le ^{63}Zn qui possède une demi-vie courte ($t_{1/2} = 38.47$ min) et une intensité de rayonnement γ faible (6.5% à 962 keV) [1] est mal adapté à nos conditions expérimentales. Les autres

isotopes du zinc bien qu'ayant des périodes plus longues ont des valeurs de sections efficaces plus faibles que la réaction que nous avons choisi. À haute énergie (> 50 MeV), la réaction que nous avons choisie a une section efficace supérieure et le ^{22}Na est facilement mesurable par spectroscopie γ .

5.4 Mesure du ^{67}Cu par la technique de *Branching Ratio*

Malgré la présence dans les échantillons irradiés du ^{67}Ga ayant les mêmes énergies de rayonnements γ , une période de demi-vie presque similaire (Tableau 5.1) et une production 10 à 100 fois plus abondants que le ^{67}Cu , nous avons analysé les données sans procéder à la séparation chimique. La technique d'analyse utilisée a été appelée « *Branching Ratio* », BR.

5.4.1 Méthode de calcul

La méthode de BR utilise la différence d'abondances des émissions de rayonnement γ pendant la décroissance du ^{67}Cu et du ^{67}Ga . Elle utilise les spectres acquis avec le logiciel Fitzpeak [62] à l'issue des irradiations et est basée sur le fait que les γ mesurés sont issus de la décroissance des 2 isotopes concernés. En utilisant les informations relatives à 2 pics communs de ^{67}Cu et ^{67}Ga , on peut remonter à l'activité associée à chacun d'eux. Les équations 5.3 et 5.4 permettant de lier les activités de chacun des isotopes au nombre de coups mesuré sont données par :

$$N_{tot}^{184} = k_1 * Act_{mes}(^{67}\text{Cu}) + k_2 * Act_{mes}(^{67}\text{Ga}) \quad (5.3)$$

$$N_{tot}^{300} = k_3 * Act_{mes}(^{67}\text{Cu}) + k_4 * Act_{mes}(^{67}\text{Ga}) \quad (5.4)$$

N_{coups}^{184} et N_{coups}^{300} : nombre de coups respectivement à l'énergie de 184 keV et 300 keV ;

k_i^x : constante liant à l'activité de chaque nucléide au nombre de coups N_{tot}^x détecté par le détecteur γ à une énergie x.

Chaque constante k_i^x inclue l'efficacité du détecteur ε_i^x à l'énergie considérée, le rapport d'embranchement du nucléide, I_i^x , pour l'énergie x, la constante radioactive du nucléide λ_i et la durée réelle, t_R , d'acquisition du spectre analysé. Elle est exprimée par une équation 5.5 :

$$k_i^x = \frac{\varepsilon_i^x \cdot I_i^x (1 - e^{-\lambda_i t_R})}{\lambda_i} \quad (5.5)$$

La constante k_3 liée au nucléide ^{67}Cu peut être négligée du fait de l'intensité très faible devant celle du ^{67}Ga (cf. Tableau 5.1), l'équation 5.4 est simplifiée en équation 5.6 :

$$N_{tot}^{300} = k_4 * Act_{mes}(^{67}\text{Ga}) \quad (5.6)$$

En utilisant les équations 5.3 et 5.6, il est possible de calculer les activités de ^{67}Cu et ^{67}Ga grâce aux équations 5.7 et 5.8:

$$Act_{mes}(67_{Ga}) = \frac{N_{tot}^{300}}{k_4} \quad (5.7)$$

$$Act_{mes}(67_{Cu}) = \frac{N_{tot}^{184}}{k_1} - \frac{k_2 N_{tot}^{300}}{k_1 \cdot k_4} \quad (5.8)$$

5.4.2 Incertitudes de mesure

En appliquant la théorie de l'erreur de la propagation et en considérant que les termes de covariance peuvent être négligés puisque tous les éléments sont indépendants, les équations (5.9) et (5.10) ci-dessous ont été utilisées pour estimer l'incertitude liée à l'activité de ^{67}Ga et ^{67}Cu :

$$\Delta Act_{mes}(67_{Ga}) = Act_{mes}(67_{Ga}) * \sqrt{\left(\frac{\Delta N_{tot}^{300}}{N_{tot}^{300}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta k_4}{k_4}\right)^2} \quad (5.9)$$

$$\begin{aligned} (\Delta Act_{mes}(67_{Cu}))^2 &= \left(\frac{N_{tot}^{184}}{k_1}\right)^2 * \left[\left(\frac{\Delta N_{tot}^{184}}{N_{tot}^{184}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta k_1}{k_1}\right)^2\right] \\ &+ \left(\frac{k_2 N_{tot}^{300}}{k_1 k_4}\right)^2 * \left[\left(\frac{\Delta k_1}{k_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta k_2}{k_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta k_4}{k_4}\right)^2 + \left(\frac{\Delta Act_{mes}(67_{Ga})}{Act_{mes}(67_{Ga})}\right)^2\right] \end{aligned} \quad (5.10)$$

L'expression de $\sigma^2(k_i^x)$ dans les équations (5.9) et (5.10) est simplifiée en négligeant l'incertitude liée à chaque constante radioactive (erreur associée très faible) :

$$\frac{\Delta k}{k} = \sqrt{\left(\frac{\Delta I}{I}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon}\right)^2} \quad (5.11)$$

5.4.3 Conclusion

À l'aide de ces équations, il est possible de déterminer les activités associées à chaque isotope sans avoir besoin de faire de séparation chimique. Malheureusement, les incertitudes associées à chacune des grandeurs calculées sont importantes. Pour le ^{67}Cu , on obtient une valeur d'incertitude qui dépasse 50% dans nos conditions expérimentales ce qui est inacceptable alors que pour le ^{67}Ga , la valeur d'incertitude est 5%. L'incertitude relative de la constante k_i^x se trouve en moyenne de 5% et celle du nombre de coups de 0.6%, la valeur excessive (50%) est liée aux termes de $\left(\frac{N_{tot}^{184}}{k_1}\right)^2$ et $\left(\frac{k_2 N_{tot}^{300}}{k_1 k_4}\right)^2$. De ce fait, il n'est pas possible de trouver un moyen de faire baisser cette incertitude. On ne peut donc pas, dans le cas qui nous intéresse, se passer de la séparation chimique du gallium et du cuivre si on souhaite avoir des barres d'erreurs associées à nos mesures faibles.

5.5 Mesures du ^{67}Cu avec séparation chimique de cuivre et gallium

Afin de déterminer les sections efficaces de production du ^{67}Cu avec des barres d'erreurs acceptables (10-15%), nous avons mis en place une phase de séparation chimique du gallium et du cuivre à l'issue des irradiations. Comme on peut le voir dans le Tableau 5.4, différentes méthodes sont possibles. Pour limiter le temps de séparation chimique et faciliter la mise en œuvre, nous avons choisi d'utiliser une méthode de chromatographie utilisant la résine Cu de la société *Triskem* [70] [71].

Auteur	Mc Gee (1955) [25]	Stoll (2002) [27]	Szelecsenyi (2009) [28]	Bonardi (2005) [31]	Sounalet et Pupillo (2013)
Moniteur	Cu (^{62}Zn)	Cu (^{62}Zn , ^{63}Zn) Al (^{22}Na)	Cu (^{65}Zn) Ti (^{48}V) Al (^{22}Na)	Cu (^{65}Zn , ^{56}Co)	Al (^{22}Na) Ni (^{57}Ni)
Méthode de séparation	-	Extraction liquid/liquide	Résine polymère CPLI	Extraction liquid/liquide	RésineCu

Tableau 5.4 - Paramètres utilisés des différents auteurs y compris pour cette expérience dont les moniteurs et la méthode de séparation chimique

5.5.1 Les traceurs de ^{61}Cu et ^{66}Ga

Afin de contrôler le bon déroulement de la séparation chimique lors de chaque manipulation, nous avons décidé d'utiliser les traceurs de ^{61}Cu et ^{66}Ga . Ils auront les mêmes comportements que les radio-isotopes d'intérêt (^{67}Cu et ^{67}Ga) et nous permettront de quantifier les performances de chaque étape de la procédure et d'éventuellement procéder à des corrections. Il faut garder en tête que comme le ^{67}Cu et ^{67}Ga sont indiscernables via les émissions γ sans les traceurs, il ne nous serait pas possible de détecter un problème lors de la séparation chimique. Les traceurs choisis ont des énergies de raie- γ différentes (Tableau 5.1) et il est possible de suivre les traceurs en appliquant l'équation 5.12 (elle est aussi valable pour ^{66}Ga) de l'efficacité de séparation par :

$$\varepsilon_{\text{Cu}} = \frac{\text{Act}_{61\text{Cu}}^{\text{F}}}{\text{Act}_{61\text{Cu}}^{\text{I}}} \quad (5.12)$$

et donc de déterminer les activités du ^{67}Cu en appliquant l'équation 5.13 (elle est aussi valable pour ^{67}Ga) :

$$\text{Act}_{67\text{Cu}}^{\text{I}} = \frac{\text{Act}_{67\text{Cu}}^{\text{F}}}{\varepsilon_{\text{Cu}}} \quad (5.13)$$

Les activités Act^I et Act^F pour les traceurs (^{61}Cu et ^{66}Ga) sont les activités mesurées par la spectrométrie γ respectivement avant et après la procédure chimique. Grâce aux 2 traceurs, il n'est pas nécessaire d'avoir un rendement de séparation chimique de 100%, il suffit de séparer proprement le gallium et le cuivre. Le rendement chimique (équation 5.12) permettant de remonter à l'activité en EOB du ^{67}Cu est utilisé à partir de l'équation 5.13. La présence d'un traceur étant immédiatement identifiable par la mesure γ , nous pouvons déterminer les performances de la séparation chimique lors de chaque expérience et corriger de cet effet quand cela n'induit pas d'incertitudes trop élevée sur les valeurs obtenues. On peut aussi obtenir les informations sur la production des isotopes du gallium lors de nos expériences.

Le traceur ^{66}Ga est produit en quantité suffisante dans le dépôt du ^{68}Zn par la réaction nucléaire de $^{68}\text{Zn}(p,3n)^{66}\text{Ga}$ (énergie de seuil $E_s = 23.552 \text{ MeV}$) et peut être utilisé tel quel. En revanche, sauf à la 7^{ème} irradiation, il est nécessaire d'ajouter une feuille du cuivre naturel en fin de « stack » pour produire le ^{61}Cu .

5.5.2 Protocoles de séparation chimique

Nous allons présenter le protocole de séparation chimique que nous avons mis en place pour ces expériences. Il y a eu plusieurs variantes qui sont décrites ci-dessous. Les premières expériences ont montré que l'ajustement du pH (étape 6) n'était pas aisé et nous avons fait évoluer le protocole pour améliorer cet aspect.

5.5.2.1 1^{er} protocole de la 1^{ère} à 4^{ème} irradiation

1. Conditionnement de la résine⁶ avec une solution d'acide nitrique de pH entre 2 et 3 [70] [71]. Cette étape préliminaire assure que la résine se trouve dans les mêmes conditions d'acidité que la solution à séparer. Le conditionnement doit se faire au minimum 1h avant le début de la séparation chimique. C'est une étape fondamentale pour la réussite de la suite du processus ;
2. Dissolution du dépôt du ^{68}Zn dans 3 mL d'acide nitrique de concentration à 5 mol/L. Dès que le dépôt est totalement dissout, le support est récupéré avec une pince, est rincé et est dissout dans un autre bécher dans 5 mL d'acide nitrique à 10 mol/L. Ce volume est analysé par la spectrométrie- γ pour savoir s'il reste du dépôt sur le support en argent. Pour cela on suit le ^{66}Ga . L'activité du ^{66}Ga perdue dans la feuille d'argent était toujours inférieure à 1% indiquant que la dissolution du dépôt est complète (Figure 5.8);
3. Dissolution de la feuille du cuivre dans 5 mL d'acide nitrique à 10 mol/L. Ce volume est analysé par spectrométrie γ pour déterminer l'activité totale du ^{61}Cu (Figure 5.9, A) ;
4. Prélèvement d'un volume calculé en fonction de l'activité du traceur du ^{61}Cu issu de la feuille du cuivre naturel et ajout dans le volume issu de la dissolution du dépôt;

⁶ L'efficacité de l'adsorption de cuivre par la résine et de décrochage du cuivre est optimale quand on a le rapport suivant 3 mg de Cu pour 1 g de résine et des débits en charge et d'élution respectivement à 1 mL/min et 6 mL/min.

5. Ajout d'acide nitrique de concentration à 5 mol/L pour avoir un volume total de 10 mL. Le volume de 5 mL de la solution est prélevé pour mesurer les activités du traceur de ^{61}Cu et ^{66}Ga et les isotopes d'intérêt (^{67}Cu et ^{67}Ga) et est appelé $x_{\text{mélange}}$ et ce volume est remis dans la solution;
6. Ajout de la soude de concentration à 3 mol/L jusqu'à que le pH de la solution soit entre 2 et 3 (mesurer à l'aide d'un papier pH);
7. 1 mL de chlorure de sodium à 1 mol/L est ajoutée pour provoquer le précipité du chlorure d'argent résiduel issu de la feuille d'argent qui aurait été partiellement dissout à l'étape 2 ;
8. La solution est filtrée pour éliminer les solides (Figure 5.9, B). Le volume de la solution filtrée nommée x_{filtre} est analysé en prélevant 5 mL pour mesurer les activités de traceurs et les isotopes d'intérêt après la filtration;
9. Passage de la solution en tête de la colonne de séparation (Figure 5.9, C). La solution est récupérée en sortie de la résine et contient tous les éléments non accrochés (sauf le cuivre) par la résine, gallium y compris ;
10. Rinçages du bécher et de la colonne avec de l'acide nitrique de pH entre 2 et 3 afin de sortir les traces des éléments non désirés. Lors des rinçages, l'activité du traceur du ^{66}Ga est mesurée en prélevant 5 mL de la solution. Dès qu'elle se stabilise, on arrête les rinçages. On a ainsi obtenu la solution contenant le gallium nommée x_{Ga} ;
11. Décrochage des isotopes du cuivre de la résine en éluant avec de l'acide chlorhydrique de concentration à 8 mol/L [70] [71];
12. On rince ensuite la résine en utilisant de l'acide chlorhydrique. On suit l'évolution de l'activité du traceur du ^{61}Cu et on stoppe les rinçages dès que l'activité du ^{61}Cu n'évolue plus. La solution ainsi récupérée est appelée x_{Cu} .

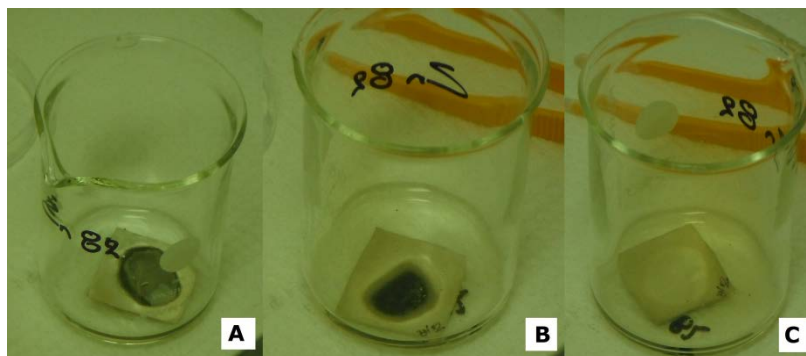


Figure 5.8- Photos de la dissolution du ^{68}Zn dans l'acide nitrique à 5 mol/L (2^{ème} feuille de la 8^{ème} irradiation). A : cible irradiée dans le bécher ; B : début de la dissolution ; C : après quelques minutes, le dépôt du ^{68}Zn est dissout et ne reste que la feuille support d'Ag qui sera retirée aussitôt

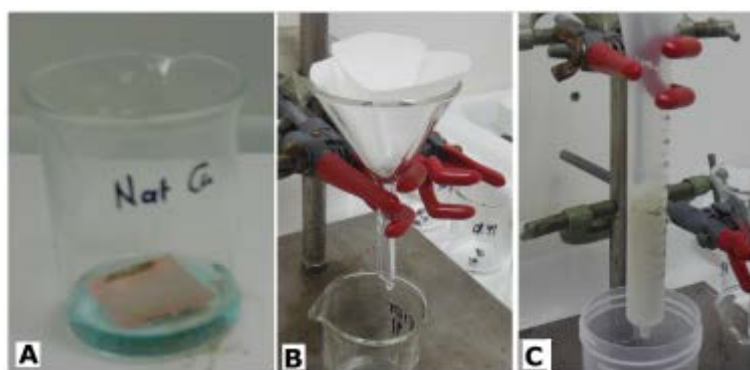


Figure 5.9- Photos des différentes étapes de la procédure radiochimique. A : dissolution de la feuille de cuivre naturel avec de l'acide nitrique à 10 mol/L ; B : procédure de filtration ; C : utilisation de la résine pour la séparation de Cu et Ga (la résine prend une couleur légèrement ocre quand les isotopes du cuivre sont adsorbés)

Ce protocole a été réalisé seulement pour les 4 premières irradiations. La difficulté de ce protocole vient du fait que l'ajustement du pH à l'aide du papier pH est une manipulation extrêmement délicate. La première feuille de la 3^{ème} irradiation après la dissolution était devenue inutilisable à cause d'un léger excès du volume de soude, les précipités d'hydroxyde de gallium et de zinc s'étaient formés amenant la co-précipitation des isotopes d'intérêt ce qui amène trop de perte de matière.

5.5.2.2 2^{ème} protocole

Au lieu d'ajouter la soude pour augmenter le pH (étape 6), on a décidé d'évaporer à sec la solution puis de reprendre les poudres ainsi formés avec de l'acide nitrique de pH entre 2 et 3. Cette méthode est plus sûre et plus simple à réaliser même si elle augmente le temps total de

traitement car la durée d'évaporation était d'environ 30 min. Cette méthode a été mise en place sur les dernières expériences avec succès.

5.5.3 Efficacité de séparations chimiques

Nous avons réalisé 9 irradiations. Les résultats de la 1^{ère} irradiation ont été exclus du Tableau 5.5 et du Tableau 5.6 car la capacité de cuivre/résine a été ignorée et donc la résine a été saturée avec du cuivre froid provenant de notre solution contenant le ^{61}Cu . La séparation n'a donc pas pu se faire correctement et le traceur du ^{61}Cu était présent dans x_{Cu} et dans x_{Ga} rendant impossible la détermination d'un rendement de séparation. Le Tableau 5.5 présente les efficacités de séparation chimique du ^{61}Cu dans la solution x_{Cu} et le Tableau 5.6 celles du ^{66}Ga dans les solutions x_{Ga} , $x_{\text{mélange}}$ et x_{cuivre} (et éventuellement x_{Ga}).

Dans la solution x_{Cu}					
N° irradiation	N° feuille	ε_{Cu}	Incertitude %	ε_{Ga}	Incertitude %
2 ^{ème}	1	0.561 ± 0.048	8.6	-	-
	2	0.500 ± 0.053	10.7	-	-
3 ^{ème}	1*	-	-	-	-
	2	0.757 ± 0.050	6.6	0.002 ± 0.000	11.6
4 ^{ème}	1	0.522 ± 0.038	7.4	0.003 ± 0.001	20.6
	2	0.646 ± 0.053	8.1	0.002 ± 0.001	34.3
5 ^{ème}	1*	0.349 ± 0.028	8.1	0.048 ± 0.006	11.6
	2*	0.201 ± 0.019	9.6	0.044 ± 0.006	14.8
6 ^{ème}	1	0.486 ± 0.038	7.8	0.005 ± 0.001	15.6
	2	0.415 ± 0.033	7.9	0.003 ± 0.000	14.1
7 ^{ème}	1	0.387 ± 0.056	14.4	-	-
	2	0.538 ± 0.068	12.7	0.001 ± 0.000	36.9
8 ^{ème}	1	0.727 ± 0.072	9.9	-	-
	2	0.734 ± 0.101	13.8	0.001 ± 0.000	28.8
9 ^{ème}	1	0.709 ± 0.064	9.1	0.012 ± 0.002	17.2
	2	0.729 ± 0.078	10.7	-	-

Tableau 5.5- Résultats du rendement de la séparation chimique totale obtenus dans la solution x_{Cu} . Les tirets indiquent que les activités étaient en dessous de la limite de détection ou sont inférieures à 1% de l'activité initiale. Le symbole (*) indique que la séparation chimique n'a pas été satisfaisante et que les valeurs correspondantes n'ont pas été prises en compte pour le calcul de la section efficace.

Dans la solution de x_{Ga}					
N° irradiation	N° feuille	ε_{Cu}	Incertitude %	ε_{Ga}	Incertitude %
2 ^{ème}	1	-	-	0.755 ± 0.079	10.5
	2	-	-	0.622 ± 0.063	10.1
3 ^{ème}	1 *	0.895 ± 0.068	10.6	0.791 ± 0.084	10.6
	2	-	-	0.694 ± 0.068	9.8
4 ^{ème}	1 *	-	-	0.021 ± 0.003	13.5
	2	-	-	0.780 ± 0.083	10.6
5 ^{ème}	1 *	-	-	0.466 ± 0.057	12.2
	2 *	-	-	0.240 ± 0.036	15.0
6 ^{ème}	1	-	-	0.471 ± 0.037	8.0
	2	-	-	0.388 ± 0.046	11.8
7 ^{ème}	1	-	-	0.331 ± 0.026	7.8
	2	-	-	0.538 ± 0.040	7.4
8 ^{ème}	1	-	-	0.658 ± 0.079	12.1
	2	-	-	0.838 ± 0.009	11.8
9 ^{ème}	1	-	-	0.749 ± 0.091	12.2
	2	-	-	0.608 ± 0.073	11.9

Tableau 5.6- Résultats du rendement de la séparation chimique totale obtenus dans la solution x_{Ga} . Les tirets indiquent que les activités étaient en dessous de la limite de détection ou inférieures à 1% de l'activité initiale. Le symbole (*) indique que la séparation n'a pas été satisfaisante et les valeurs correspondantes n'ont pas été prises en compte pour le calcul de la section efficace

Le symbole (-) indique que l'activité du traceur après le procédé radiochimique est inférieure à celle de la limite de détection⁷ ou moins de 1% de l'activité initiale. Dans ce cas, le rendement est considéré comme négligeable, et donc il n'a pas été rapporté dans le Tableau 5.5 et Tableau 5.6. La séparation de Cu/Ga par la résine pour la première feuille de la 3^{ème} irradiation n'a pas été possible à cause de la présence de précipités dû à l'ajout de soude en excès pour remonter le pH (étape 6 du 1^{er} protocole, voir paragraphe 5.5.2.1). Il y a eu co-précipitation d'une partie du cuivre. Cela a induit une forte présence du cuivre (de l'ordre 89.5%) dans l'éluant ne devant contenir que le gallium. C'est la seule fois où une valeur significative du ^{61}Cu a été trouvée lors de nos opérations de séparation chimique (voir au Tableau 5.6). L'efficacité de la séparation chimique du ^{66}Ga dans x_{Ga} se trouve en dessous de 85%. On a une bonne séparation puisqu'il n'y a pas de cuivre (à l'exception de la 1^{ère} feuille de la 3^{ème} irradiation). La séparation du cuivre et du gallium est donc proche de 100%. Concernant la solution de x_{Cu} , les impuretés des isotopes du gallium sont très faiblement présentes, en-dessous de 1%, la séparation de cuivre et gallium est aussi proche de 100%. La perte du cuivre est variable allant de 30% à 60%. Enfin, les incertitudes de mesures sont en

⁷Si le nombre de coups est $N \leq 2\sigma$, variation du bruit de fond dans la plage d'énergies

moyenne de 10%, ce qui est une valeur acceptable contrairement à ce que nous avons obtenu à partir de la technique de BR.

5.6 Valeurs mesurées des sections efficaces de $^{68}\text{Zn}(p,2p)^{67}\text{Cu}$

5.6.1 Temps de comptage

La procédure chimique et la mesure par spectrométrie γ ont été réalisées entre 14 et 15 heures après la fin du tir. Le temps du comptage d'un flacon de scintillation de 5 mL pour x_{Cu} et x_{Ga} était entre 30 et 120 minutes alors que pour les autres solutions telles que la solution contenant la feuille du cuivre, la solution de $x_{\text{mélange}}$ et x_{filtre} , les comptages ont duré entre 10 et 30 minutes. Afin d'avoir toujours des faibles valeurs du temps mort ($\leq 10\%$), deux géométries ont été utilisées, nommée respectivement g2 et g3, comme décrit au paragraphe 2.3.2 du chapitre 2.

Les activités EOB ont été obtenues directement en utilisant le logiciel FitzPeaks [62] dans lequel on a renseigné pour chaque échantillon les détails d'irradiation (heure de départ et d'arrêt), de l'efficacité d'étalonnage (paragraphe 2.3.2 du chapitre 2) et une bibliothèque appropriée qui a été créée en prenant comme référence les données nucléaires présentées dans le Tableau 5.1 [1]. Afin de déterminer les activités des moniteurs, une valeur moyenne pondérée des activités (cf. 2.3.1.3) du ^{57}Ni pour les raies γ 127 keV et 1378 keV a été calculée, alors que l'activité du ^{22}Na a été déterminée à partir du pic à 1275 keV. À cet égard, une attention particulière doit être portée sur le choix du nucléide de référence (spécialement à sa section efficace recommandée), puisque dans ce travail quelques problèmes ont été trouvés lorsque la réaction nucléaire de $^{27}\text{Al}(p,x)^{24}\text{Na}$ a été considérée [61], comme indiqué à l'annexe D. Pour cette raison, à une énergie supérieure de 50 MeV, l'activité du ^{22}Na a toujours été prise comme référence.

5.6.2 Incertitudes globales

Les incertitudes de la section efficace globale ont été mesurées en prenant la racine carrée de la somme des carrés des incertitudes individuelles: section efficace de référence (de 8% à 12%), efficacité de détecteur (5%), incertitude d'activité ($<10\%$), épaisseur de la cible (1%), erreurs de données de décroissance ($\approx 1\%$) [1]. L'incertitude liée à la réaction du moniteur et celle liée à l'activité des nucléides sont les plus grandes contributions à l'incertitude générale. Pour l'incertitude associée à la section efficace de référence, due à l'absence de valeurs fournies avec les ajustements de l'IAEA, nous avons choisi d'attribuer l'erreur de la valeur expérimentale la plus proche de celle utilisée à partir de l'ajustement de l'IAEA. Dans ces conditions, nous maximisons l'erreur associée. L'incertitude sur l'énergie d'irradiation (δE) pour chaque valeur de la section efficace a été évaluée en considérant une erreur sur l'énergie initiale du faisceau de 530 keV (valeur fournie par le constructeur IBA) et en tenant compte des pertes d'énergie dans les différentes couches de notre empilement grâce au logiciel SRIM [55]. Ainsi pour chaque énergie faisceau, E , deux simulations ont été réalisées avec respectivement $E-530$ keV et $E+530$ keV. Les énergies obtenues pour chaque couche de l'empilement dans ces 2 cas ont permis de déterminer l'incertitude sur l'énergie. Par exemple, en considérant une énergie du faisceau initiale de 70,4 keV, la dégradation d'énergie dans

chaque feuille de la cible empilée a été calculée pour les énergies des faisceaux de 69,87 keV et 70,93 keV, pour obtenir la limite d'incertitude d'énergie.

5.6.3 Section efficace de $^{68}\text{Zn}(p,2p)^{67}\text{Cu}$

Le Tableau 5.7 présente les valeurs de la section efficace de production de la réaction nucléaire de $^{68}\text{Zn}(p,2p)^{67}\text{Cu}$ obtenue dans ce travail et la Figure 5.10 montre les points expérimentaux.

N° irradiation et feuille	Énergie [MeV]	Section efficace de ^{67}Cu [mb]	Incertitude de la section efficace de ^{67}Cu [%]
6 ^{ème} irr, 2 ^{ème} f	36.0 ± 0.7	5.3 ± 0.7	13.6
2 ^{ème} irr, 2 ^{ème} f	39.9 ± 0.7	5.6 ± 0.8	14.7
8 ^{ème} irr, 2 ^{ème} f	40.8 ± 0.7	7.8 ± 1.3	17.5
6 ^{ème} irr, 1 ^{ère} f	42.5 ± 0.6	6.8 ± 1.0	14.2
2 ^{ème} irr, 1 ^{ère} f	44.9 ± 0.4	6.9 ± 0.9	13.0
8 ^{ème} irr, 1 ^{ère} f	45.7 ± 0.6	7.7 ± 1.1	14.2
9 ^{ème} irr, 2 ^{ème} f	47.1 ± 0.7	8.0 ± 1.2	15.3
3 ^{ème} irr, 2 ^{ème} f	49.1 ± 0.7	8.4 ± 1.2	14.6
9 ^{ème} irr, 1 ^{ère} f	53.7 ± 0.6	9.1 ± 1.3	14.2
4 ^{ème} irr, 2 ^{ème} f	54.6 ± 0.7	8.1 ± 1.3	16.2
4 ^{ème} irr, 1 ^{ère} f	59.3 ± 0.6	9.0 ± 1.5	16.8
7 ^{ème} irr, 2 ^{ème} f	66.1 ± 0.7	10.4 ± 1.8	17.0
7 ^{ème} irr, 1 ^{ère} f	70.2 ± 0.6	11.6 ± 2.1	18.3

Tableau 5.7- Résultats de la mesure de la section efficace de production de la réaction nucléaire de $^{68}\text{Zn}(p,2p)^{67}\text{Cu}$

Nous n'avons pas fait de mesure à basse énergie (0-40 MeV) car les données disponibles sont cohérentes et nous sommes limités par les capacités du cyclotron ARRONAX aux énergies incidentes >30 MeV. L'excellent accord entre les résultats obtenus dans différentes irradiations montre que la répétabilité de la méthode est correcte (cf. Figure 5.10). La valeur de la 8^{ème} irradiation à l'énergie de 40.8 MeV semble être plus élevée que les autres résultats, mais compte tenu des barres d'erreur, ce point est aussi en accord avec les autres (en particulier avec la valeur de la 6^{ème} irradiation à une énergie de 42,5 MeV).

Dans la Figure 5.10, la courbe en bleu correspond à un ajustement par la méthode des splines⁸. Elle a été calculée en utilisant $p = 0,001$. La courbe a été calculée en tenant compte des valeurs du Tableau 5.7 dans la gamme d'énergie de 36 à 70 MeV. En-dessous de 36 MeV, ce sont les valeurs de Stoll et al. [27] qui ont été prises en compte (entre 25 MeV et 30 MeV) et au-dessus de 70 MeV Bonardi et al. [31] (entre 74 MeV et 96 MeV).

⁸ Pour la méthode des splines, j'ai utilisé un code développé en 2009 à ARRONAX par F. Haddad, S. David et E. Garrido. À chaque i-ième valeur de la section est associée un poids ω_i , lié à l'incertitude expérimentale δ_i par l'équation $\omega_i(\delta) = \rho(1 + k \cdot \delta_i)^p$ où ρ, k et P sont des constantes: $k = 0.001$, $P = -3$ tandis que ρ est donné expérimentalement

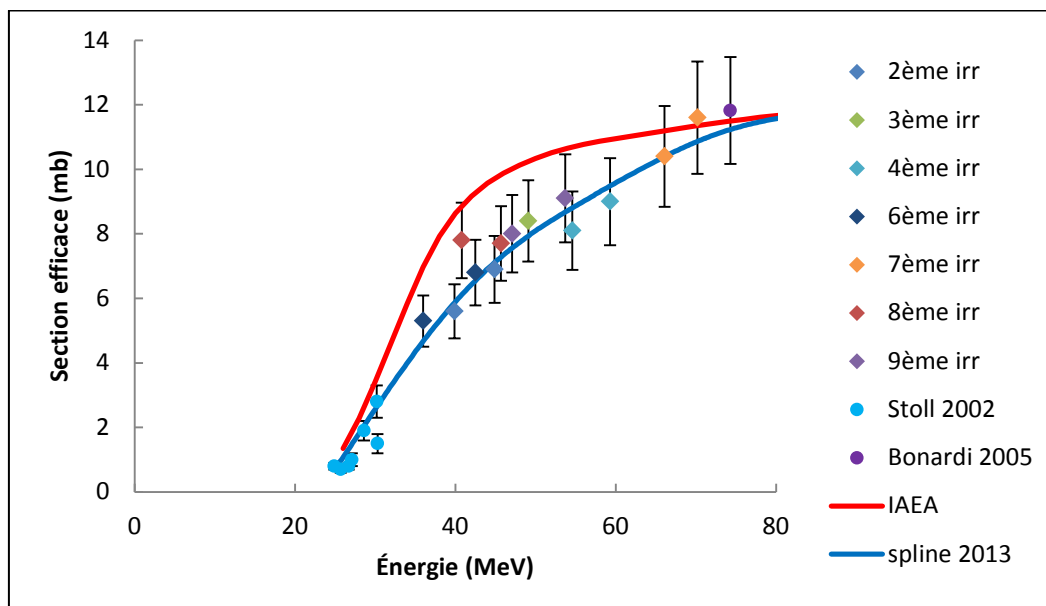


Figure 5.10- Section efficace de la réaction nucléaire de production de $^{68}\text{Zn}(p,2p)^{67}\text{Cu}$ mesurée par nos travaux. La courbe bleu correspond a un ajustement par la méthode des splines et utilise les valeurs du Tableau 5.7 et celles de Stoll et al pour les énergies 25-30 MeV et celles de Bonardi et al pour 74-96 MeV. La section efficace recommandée par IAEA (Pade-9) dans la gamme d'énergie 25-80 MeV est présentée en rouge

En comparaison avec la section efficace recommandée par les auteurs de IAEA [24], notre évaluation de la réaction nucléaire de $^{68}\text{Zn}(p,2p)^{67}\text{Cu}$ est plus faible (à $E = 40$ MeV, l'écart est de 35%), mais un bon accord est obtenu pour le point à plus haute énergie (à $E = 70$ MeV deux estimations fournissent à une section efficace d'environ 11,4 mb), comme le montre la Figure 5.10. Nous avons aussi extrait les sections efficaces de production relatives aux isotopes du gallium via les réactions $^{68}\text{Zn}(p,x)^{66}\text{Ga}$, ^{67}Ga dans nos expériences. Elles sont présentées dans l'annexe E et montrent un bon accord avec les données de la littérature. Les Figure 5.11 et la Figure 5.12 montrent les résultats obtenus à l'identique que ceux de la Figure 5.10 mais l'échelle des figures est passée respectivement jusqu'à 100 MeV et 450 MeV et y sont inclus l'ensemble des données.

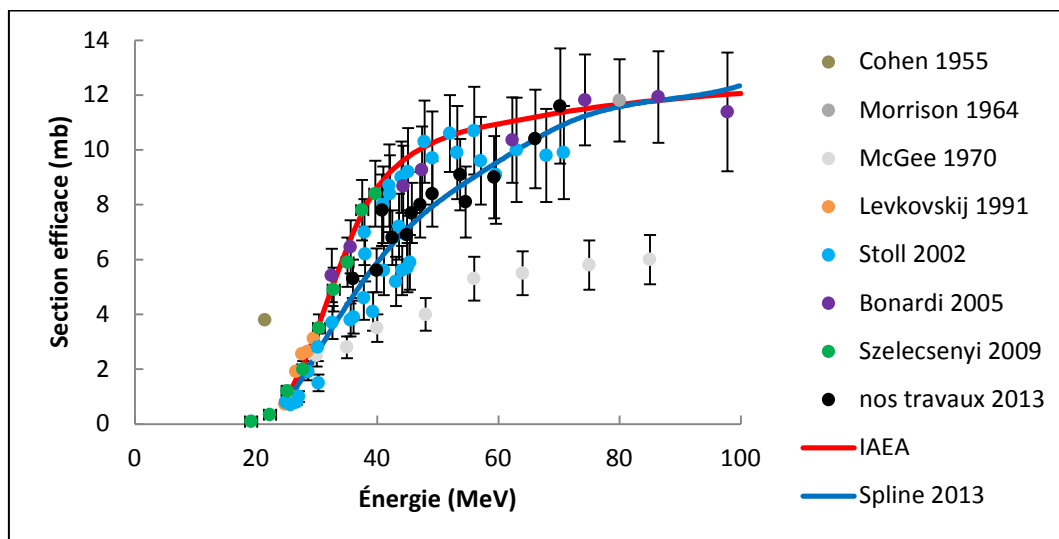


Figure 5.11- Évaluation de la section efficace de production de la réaction nucléaire de $^{68}\text{Zn}(p,2p)^{67}\text{Cu}$ et comparaison avec les résultats précédents dans la gamme d'énergie 0-100 MeV

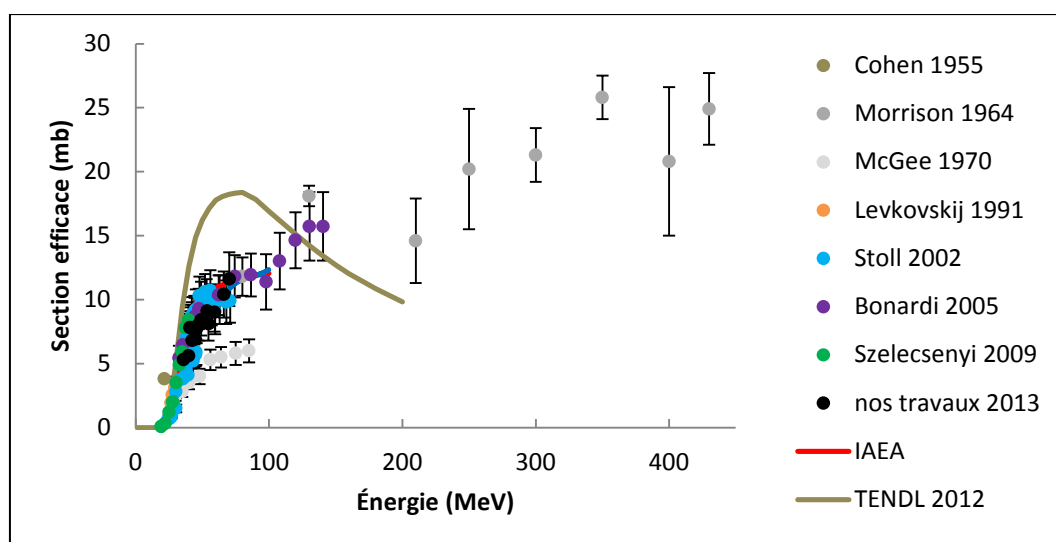


Figure 5.12- Évaluation de la section efficace de production de la réaction nucléaire de $^{68}\text{Zn}(p,2p)^{67}\text{Cu}$ et comparaison avec les résultats d'expériences et théoriques précédents de la section efficace jusqu'à 450 MeV

Comme on peut le voir à la Figure 5.11, les résultats de Cohen et al. [30] et McGee et al. [25] sont incohérents par rapport aux autres données disponibles. Ils n'ont pas été pris en compte dans l'évaluation de la section efficace recommandée [24] par l'IAEA. Ces données sont aussi en désaccord avec nos données. L'évaluation de Stoll et al. [27] est en accord particulièrement avec les valeurs du Tableau 5.7. Dans la gamme d'énergie de 35-45 MeV de la Figure 5.11, nos résultats semblent décrire parfaitement une tendance de la valeur moyenne des deux séries mesurées par Stoll et al., les plus basses autour de 5 mb et les plus hautes

autour de 10 mb. Comme déjà mentionné dans la section 1.3.2, les séries les plus faibles des valeurs n'ont pas été prises en compte dans l'évaluation de la section efficace recommandée par Stoll et al. En particulier sur le site de l'IAEA [24] il est rapporté que : « *Data in the energy range 35-45 MeV were deleted due to systematic errors in that energy range (information from authors)* ». Toutefois, dans une communication privée, ce commentaire n'a pas été confirmé par les auteurs des mesures. Les auteurs n'ont aucune explication quant aux différences qu'ils ont observées. Ces points ont été négligés dans l'évaluation de la section efficace recommandée par l'IAEA apparemment sans raison valable. Parmi les raisons que l'on peut évoquer quant à la forte variabilité des mesures figure la variation du rendement chimique de séparation. Dans le Tableau 5.5, on voit qu'il varie entre 0.4 et 0.7 pour nos expériences. Pour pallier à ce problème, nous avons choisi de suivre le rendement d'extraction chimique pour chaque expérience et à chaque étape. Les autres auteurs définissent ce rendement par une série d'expériences préalables.

En ce qui concerne les valeurs d'énergies les plus élevées (60-70 MeV), les résultats obtenus montrent un bon accord avec celles de Bonardi et al. [31]. Comme déjà mentionné, ces valeurs ont été prises en compte dans l'estimation de la section efficace recommandée. C'est pour cette raison que le calcul de la courbe d'ajustement utilisant les splines utilise les valeurs de Bornadi et al. pour la gamme de haute énergie (Figure 5.11). Au-delà de 100 MeV, les données sont compatibles avec la tendance issue de nos données.

5.7 Estimation de la production du ^{67}Cu

Afin de calculer la production de la réaction nucléaire de $^{68}\text{Zn}(p,x)^{67}\text{Cu}$, le code Spline développé par F.Haddad, S.David et E.Garrido (2009) a été utilisé. Il utilise la courbe d'ajustement par la méthode des splines réalisée avec le paramètre $\rho = 0,001$. À titre de comparaison, on a aussi figuré les valeurs de l'IAEA [24]. Nous nous sommes limités à la gamme en énergie disponible sur ARRONAX (<70 MeV). Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 5.13. En rouge, on a représenté les données de l'IAEA (section efficace de production en trait plein et rendement de production en traits mixtes) tandis que les données obtenues à partir des valeurs mesurées dans nos expériences sont présentées en bleu (section efficace de production en trait plein et rendement de production en traits mixtes).

La Figure 5.13 montre que la production estimée du ^{67}Cu de la section efficace recommandée est environ 15% plus élevée que celle faite à partir de nos données. Cela découle directement du fait que la section efficace mesurée est plus faible que celle prise en compte par l'IAEA.

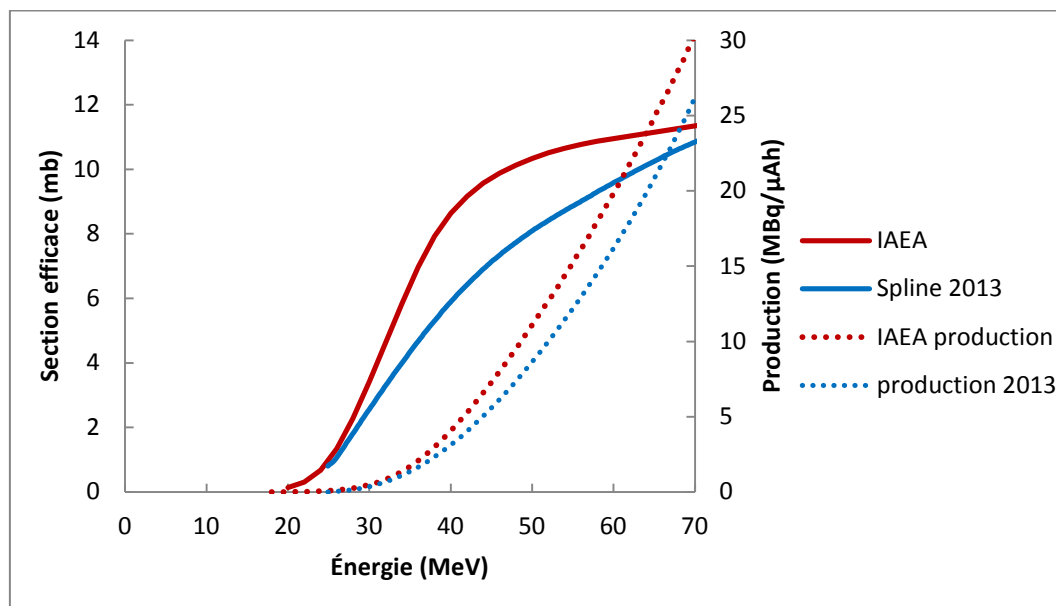


Figure 5.13- Rendements de production du ^{67}Cu par la réaction nucléaire de $^{68}\text{Zn}(p,2p)^{67}\text{Cu}$ et sections efficaces de production : En rouge les données IAEA (Pade-9), en bleu celles obtenues lors de nos expériences

Une comparaison a aussi été réalisée avec les données issues du code TALYS et la base de données TENDL réalisée à partir de ce code. Sur la Figure 5.14, le rendement de production pour TENDL est présent (marron clair) [72] et montre une surestimation importante par un facteur 1.5 dans le cas où une cible d'épaisseur suffisante (7 mm), qui permet alors de tirer parti de l'ensemble de l'intervalle en énergie permettant la production du ^{67}Cu (de l'énergie seuil à 70 MeV), est utilisée.

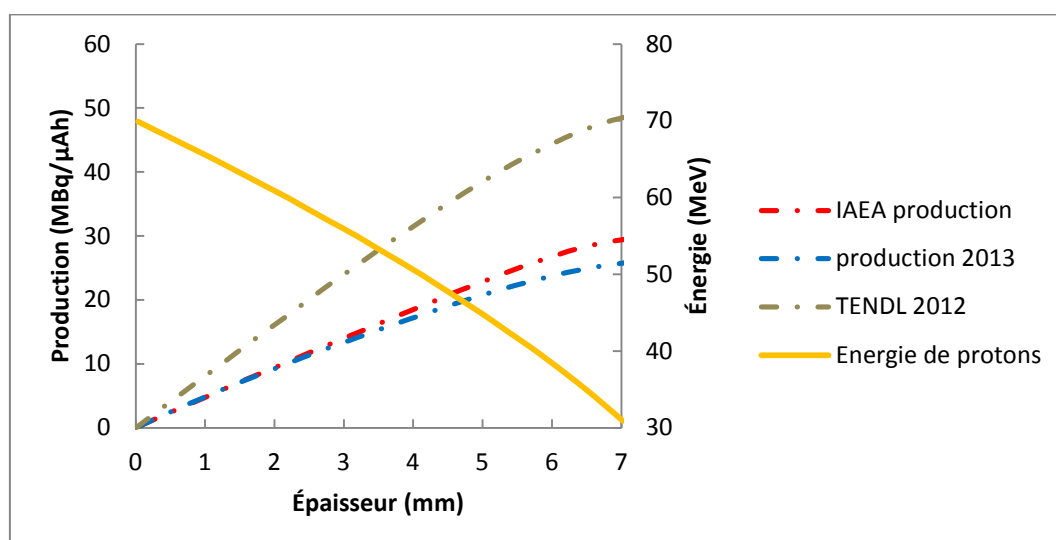


Figure 5.14- Production du ^{67}Cu et énergie de protons pour les courbes en trait mixte correspondent respectivement au calcul IAEA (rouge), au calcul TENDL (marron clair) et à celui issu des données extraites de nos expériences (bleu)

Dans ce cas, en utilisant nos données on obtient un taux de production de 26 MBq/ μ Ah soit 13% de moins que ce qui est espéré par l'IAEA.

Avant de passer à la mise en place de la production de cet isotopes, il faut réfléchir à la stratégie de production (chimie d'extraction et de séparation adaptée avec un haut rendement (>90%), recyclage du matériau cible pour réduire le cout de la cible) mais aussi à la pureté requise pour le produit final et en particulier au niveau acceptable des autres isotopes de cuivre. Dans le Tableau 5.8, les différents isotopes de cuivre radioactifs sont indiqués. Le contaminant le plus gênant sera le ^{64}Cu qui a une période radioactive de 12.7 h. Cependant cet isotope est un émetteur mixte (β^- , EC et β^+) qui pourrait aider à suivre l'évolution du traitement en TEP et dont les électrons pourront agir sur les cellules cancéreuses au même titre que ceux du ^{67}Cu . Le niveau acceptable de cet isotope devra être étudié finement avec nos collègues médecins et radio-pharmaciens. Il faudra aussi estimer la production du cuivre stable qui aura une influence sur l'activité spécifique finale (^{63}Cu et ^{65}Cu) ainsi que les autres métaux qui seront présents à l'état de trace et qui peuvent avoir une influence sur le radio-marquage si celui-ci est réalisé avec un ligand non spécifique comme le DOTA.

Isotope	Période de demi-vie $t_{1/2}$	Émission de rayonnement	Nucléide produit
^{60}Cu	23.7 s	β^+ , γ	^{60}Ni , stable
^{61}Cu	3.333 h	β^+ , γ	^{61}Ni , stable
^{62}Cu	9.673 m	β^+ , γ	^{62}Ni , stable
^{64}Cu	12.7 h	β^+ , γ	^{64}Ni , stable
^{66}Cu	5.120 m	β^- , γ	^{66}Zn , stable

Tableau 5.8- Données de la principale désintégration des isotopes de cuivre

Conclusion

La médecine nucléaire utilise les radio-isotopes à des fins diagnostiques ou thérapeutiques. L'activité de médecine nucléaire est réalisée aujourd'hui avec un nombre réduit de radio-isotopes mais il y a une demande pour accéder à de nouveaux isotopes dont le ^{68}Ga (diagnostic) et le ^{67}Cu (thérapie), isotopes qui peuvent être produits sur ARRONAX et sont l'objet de ce travail.

Pour produire le ^{68}Ge , on utilise une cible contenant du gallium (Température de fusion : 30°C [18]). Lors des irradiations, il est liquide et très corrosif ce qui peut entraîner l'apparition de craquelures et de percement des cibles [19] [20] [21] [22]. Afin de remédier à ce problème, nous avons synthétisé un alliage Ga/Ni qui reste solide sous irradiation. La phase obtenue est Ga_3Ni_2 déposée sur un support en or. Elle a été caractérisée en utilisant 3 techniques différentes : le MEB-EDX, la DRX et l'ICP-Optique (cf. Chapitre 3). La température de fusion de cet alliage est 369°C [18] et est suffisante pour éviter la fusion de la cible pendant le tir. Pour réaliser un tel alliage par électrodéposition, nous avons déterminé qu'il faut une tension de -1.6 V/ENH , un milieu acide ($\text{pH} = 2$) et une agitation de la solution de 1300 trs/min. Nous avons ensuite optimisé la procédure de réalisation de cet alliage en variant la composition de notre électrolyte (concentrations en sulfate de gallium et en chlorure de nickel) et la distance entre les électrodes de travail et auxiliaire. Les deux premiers paramètres ont été déterminés dans le chapitre 2 en étudiant la voltampérométrie et le diagramme de prédominance des espèces en solution. L'épaisseur de la cible que nous souhaitons atteindre est d'environ $520\text{ }\mu\text{m}$ (chapitre 4). Cette limite est liée à la température qu'atteint la cible au cours de l'irradiation, l'objectif étant d'éviter la fusion de la cible. Pour une masse volumique théorique de 7.1 g/cm^3 (la masse volumique du Ni/Ga obtenu reste à mesurer), cela correspond à une masse d'environ 900 mg pour une surface de dépôt de 2.4 cm^2 . Avec une concentration de 0.5 mol/L de sulfate de gallium et de chlorure de nickel, et une distance entre les électrodes de travail et auxiliaire de 0.5 cm , il faut électrodéposer pendant 9h pour avoir un dépôt de 900 mg en ajoutant toutes les 2h du sulfate de gallium et du chlorure de nickel pour éviter l'appauvrissement du milieu et maintenir des conditions de dépôt proche des conditions initiales. Cependant, une étude détaillée des dépôts avec le temps montre qu'à partir de 2h la cinétique de réduction présente une mauvaise régularité et la qualité des dépôts se dégrade. Cela est lié à la formation d'un précipité d'hydroxyde de gallium qui se forme à l'interface entre la solution et l'électrode de travail où le pH peut être localement supérieur à 3. L'ajout de sulfate venant du sulfate de gallium augmente sa concentration dans la solution provoquant l'apparition d'inclusions de soufre et de sulfate dans le dépôt. La qualité du dépôt obtenu n'est pas conforme avec une irradiation et nous avons décidé d'explorer une autre méthodologie qui consiste à changer la solution toutes les 2h. Malheureusement, cela a amené la formation de dendrites. Pour remédier à ce problème, nous avons diminué la concentration équimolaire de gallium et nickel passant de 0.5 mol/L à 0.2 mol/L et augmenter la distance entre les électrodes (0.9 cm). En effet, la formation de dendrites est liée à une intense surtension lors de la remise en route de l'électrodéposition et à une densité de courant trop importante (la densité de courant limite a été définie : -50 mA/cm^2). Dans ces conditions, il faut environ 17h pour avoir un dépôt de 0.9 g de Ga_3Ni_2 (cette phase a été vérifiée). On a obtenu une excellente répétabilité ce qui nous a permis de réaliser une courbe d'étalonnage liant la durée de dépôt et l'épaisseur obtenue (coefficient de régression linéaire $r = 0.99$ que ce soit sur support épais et mince, cf. Chapitre 3). Les analyses ont montré la très bonne qualité du dépôt : absence d'impuretés telles que le soufre et

l'oxygène, pas de pores et dépôt très homogène. Nous avons ensuite essayé de réduire au maximum l'épaisseur du support en or. En effet, lors de l'irradiation, sa densité importante entraîne une quantité importante d'énergie déposée dans le support qui va contribuer à la température du dépôt lors de l'irradiation. L'expérience montre qu'on ne peut pas descendre en dessous de 50 μm sous peine de voir apparaître des craquelures sur le dépôt. En utilisant cette épaisseur d'or, nous avons pu faire des estimations de la température du dépôt sous irradiation en utilisant des modèles unidimensionnelles (cf. Chapitre 4). En limitant la température de la cible à 300°C de manière à conserver une marge de sécurité, l'épaisseur maximale de la cible pour une intensité de 100 μAe de protons de 23 MeV est de 520 μm (cf. Chapitre 4). Afin d'obtenir un inventaire des radio-isotopes produits lors d'une irradiation et une estimation du rendement de production du germanium, un dépôt de 50 μm de Ni/Ga déposée sur une feuille d'or de 50 μm a été irradié par des protons de 23 MeV avec une intensité de 50 nA pendant 30 min. On a obtenu un rendement de production du ^{68}Ge de 10.62 $\mu\text{Ci}/\mu\text{A.h.g}$. Nous remarquons une production importante du ^{69}Ge ($T_{1/2}=39\text{h}$) ainsi que $^{66,67}\text{Ga}$, $^{61,67}\text{Cu}$, ^{65}Zn et $^{55,57,56}\text{Co}$. Sur ARRONAX, nous prévoyons que la production de ^{68}Ge sera réalisée en même temps que celle du ^{82}Sr , en plaçant notre alliage après les deux cibles de RbCl. Les conditions d'irradiation typique sont une durée de 150h avec une intensité de 100 μA . Avec ces valeurs, les activités estimées de ^{68}Ge et ^{69}Ge sont respectivement environ 140 mCi et 3000 mCi. En jouant sur le temps de décroissance, on va pouvoir laisser disparaître tout ou partie du ^{69}Ge de manière à se conformer à la réglementation.

Pour produire le ^{67}Cu , il est important de connaître les sections efficaces de production $^{68}\text{Zn}(p,2p)^{67}\text{Cu}$ de manière à optimiser les paramètres d'irradiations. Nous avons effectué de nouvelles mesures de la section efficace de production de la réaction nucléaire de $^{68}\text{Zn}(p,2p)^{67}\text{Cu}$ au cyclotron ARRONAX. Les expériences et les résultats sont détaillés dans le chapitre 5. Cette réaction a été identifiée par les experts de l'IAEA [24] mais nous avons remarqué des fortes disparités sur les valeurs mesurées entre 30 MeV et 50 MeV sans pouvoir y apporter d'explication. Nous avons donc décidé de mesurer ces sections efficaces en utilisant la technique des « stacked-foil » ou empilement. Cette méthode permet d'obtenir plusieurs valeurs expérimentales en une seule irradiation. Pour cela on intercale entre les feuilles cibles, des feuilles dégradeurs qui changent l'énergie des particules incidentes. L'originalité de notre approche consiste à venir intercaler des feuilles moniteurs devant chaque cible ce qui permet d'avoir un suivi du flux incident tout au long de l'empilement. Les cibles ont été réalisées par électrodéposition de zinc enrichi en ^{68}Zn sur un support en argent de faible épaisseur. Après irradiation, une séparation chimique est réalisée pour isoler le ^{67}Cu du ^{67}Ga qui a les mêmes raies γ . Les résultats obtenus avec différentes irradiations sont en excellent accord les uns avec les autres montrant la bonne répétabilité de la méthode de la séparation chimique des isotopes par chromatographie. À partir des données mesurées, nous avons réalisé une courbe d'ajustement en utilisant la méthode des splines. Nous avons complété nos données à basse énergie avec les valeurs de Stoll et al. [27] et à haute énergie avec les données de Bonardi et al. [31]. En comparaison avec la section efficace recommandée [24], notre évaluation donne des valeurs plus faibles (à une énergie de 40 MeV, l'écart est de 35%), mais un bon accord est obtenu pour le point à plus haute énergie (à une énergie de 70 MeV, deux estimations sont fournies à une section efficace d'environ 11.4 mb). Compte tenu de la courbe spline obtenue, la production du ^{67}Cu a été estimée en fonction de l'énergie des particules et de l'épaisseur de la cible pour la plage d'énergie accessible sur

ARRONAX (de 30 et 70 MeV). On obtient un rendement de production de 26 MBq/ μ A.h correspondants à une épaisseur de 7 mm de la cible du ^{68}Zn . Cela correspond à une diminution de 13% par rapport aux valeurs recommandées par l'IAEA.

Perspectives :

Dans le cas du gallium, plusieurs éléments restent inconnus quant à la phase que nous avons réussi à produire : sa masse volumique et sa conductivité thermique. Ces deux informations sont importantes pour définir l'épaisseur de la cible qui permettra la production optimale du ^{68}Ge .

Il pourrait être intéressant de produire la phase Ga_4Ni_3 qui a une température de fusion plus élevée (950°C [18]). Elle a une plus petite proportion atomique en gallium (57% par rapport à 60% [18]) mais cela pourrait être compensé par une intensité maximale sur cible plus importante et/ou une épaisseur de cible plus importante.

Dans le cas du ^{67}Cu , nos données sont plus faibles que le consensus défini par l'IAEA et de nouvelles mesures devront être réalisées. Nous pensons que la tendance que nous observons en dessous de 70 MeV est en accord avec les quelques données présentes à haute énergie. Il faudrait refaire une série de mesures au-delà de 70 MeV par exemple en utilisant les accélérateurs du BNL (USA), du LANL (USA) ou d'itamba labs (AFS). Pour ARRONAX, la prochaine étape sera la mise en œuvre de la production en réalisant des cibles de grandes dimensions (14 cm²) et en mettant en œuvre la séparation chimique.

Bibliographie

- [1] «National Nuclear data Center (NNDC) and Brookhaven National Laboratory,» [En ligne]. Available: <http://www.nndc.bnl.gov/>. [Accès le 1 mai 2014].
- [2] «Société Française de Physique Médicale,» [En ligne]. Available: <http://www.sfpm.asso.fr/>. [Accès le 1 mai 2014].
- [3] [En ligne]. Available: <http://www.adacap.com/prodotti.php?c=00002&a=00022&l=eng>. [Accès le 1 mai 2014].
- [4] [En ligne]. Available: <http://www.zevalin.com/>. [Accès le 1 mai 2014].
- [5] H. A. Jacene, R. Filice, W. Kasecamp and R. L. Wahl, "Comparaison of 99Y-Ibritumomab tiuxetan and 131I-Tositumomab in Clinical Practice," *J. Nucl. Med*, vol. 48, no. 11, pp. 1767-1776, 2007.
- [6] [En ligne]. Available: <http://www.xofigo-us.com/index.php>. [Accès le 1 mai 2014].
- [7] «Actinium Pharmaceuticals, Int,» [En ligne]. Available: <http://www.actiniumpharma.com/>. [Accès le 1 mai 2014].
- [8] «Areva Med,» [En ligne]. Available: <http://www.arevamed.areva.com/FR/accueil-109/-propos-dareva-med.html>.
- [9] F. Haddad, J. Barbet et J. F. Chatal, «The ARRONAX Projet,» *Current Radiopharmaceuticals*, vol. 4, pp. 186-196, 2011.
- [10] «Cyclotron ARRONAX,» [En ligne]. [Accès le 1 mai 2014].
- [11] C. Alliot, N. Michel, A. C. Bonraisin, V. Bossé, J. Laizé, C. Bourdeau, M. Mokili et F. Haddad, «One step purification process of no-carrier added 64Cu produced from enriched nickel target,» *Radiochim. Acta*, vol. 99, pp. 1-4, 2011.
- [12] «IBA,» [En ligne]. Available: <http://www.iba-radiopharmasolutions.com/>. [Accès le 1 mai 2014].
- [13] F. Poirier, S. Girault, S. Auduc, C. Huet, E. Mace, J. L. Delveaux et F. Haddad, «THE C70 ARRONAX AND BEAM LINES STATUS,» chez *Proceedings of IPAC*, Saint Sebastien, Espagne, 2011.
- [14] F. Haddad, L. Ferrer, A. Guertin, T. Carlier, J. Barbet et J. F. Chatal, «ARRONAX, a high-energy and high-intensity cyclotron for nuclear medicine,» *Eur J Nucl Med Mol Imaging*, vol. 35, pp. 1377-1387, 2008.
- [15] C. Grignon, J. Barbet, J. Bardiès, M. Carlier, J. F. Chatal, O. Couturier, J. P. Cussonneau, A. Faivre, L. Ferrer, S. Girault, T. Haruvama, P. Le Ray, L. Luquin, S. Lupone, V. Métivier, E. Morteau, N. Servagent et D. Thers, «Nuclear medical imaging using b+/g coincidences from 44Sc radionuclide with liquid xenon as detection medium,» *Nuclear Instrument and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 571, pp. 142-145, 2007.
- [16] IAEA, «Gamma Emitters,» [En ligne]. Available: https://www-nds.iaea.org/medical/gamma_emitters.html. [Accès le 1 mai 2014].
- [17] Production of Long Lived Parent Radionuclides for Generators: 68Ge, 82Sr, 90Sr and 188W, IAEA, International Atomic Energy Agency.
- [18] C. Schmetterer, H. Flandorfer, C. L. Lengauer, J. P. Bros et H. Ipser, «The system Ga-Ni: A new investigation of Ga-rich part,» *Intermetallics*, n° 118, pp. 277-285, 2010.
- [19] F. M. Nortier, J. W. Lenz et P. A. Smith, «Large-scale isotope production with an intense 100 MeV proton beam: recent target performance experience,» chez *Cyclotrons and Their Applications, Eighteenth International Conference*, 2007.

- [20] N. R. Stevenson, M. Cackette et T. J. Ruth, «A NEW PRODUCTION METHOD FOR GERMANIUM-68,» chez *Synthesis and Applications of Isotopically Labelled Compounds*, John Wiley & Sons Ltd, 1994.
- [21] C. Loc'h, B. Maziere, D. Comar et R. Knipper, «A New Preparation of Germanium 68,» *Int. J. Appl. Radiat. Isot*, vol. 33, pp. 267-27, 1982.
- [22] G. E. Meinken, S. Kurezak, L. F. Mausner, K. L. Kolsky et S. C. Srivastava, «Production of high specific activity ^{68}Ge at Brookhaven National Laboratory,» *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 263, n° 12, pp. 553-557, 2005.
- [23] SM.Qaim, Nuclear Data for the Production of Therapeutic Radionuclides, Technical report, International Agency Energy Atomic (IAEA), 2011. 473.
- [24] IAEA, «Emerging Isotopes,» [En ligne]. Available: <https://www-nds.iaea.org/radionuclides/emerging.html>. [Accès le 1 mai 2014].
- [25] T. McGee, C. L. Rao, G. B. Saha and L. Yaffe, "Nuclear interactions of ^{45}Sc and ^{68}Zn with protons of medium energy," *Nuclear Physics*, vol. A150, p. 11, 1970.
- [26] N. Ievkovskij, Middle mass nuclides ($A=40-100$) Activation cross sections by medium energy ($E=10-50$ MeV) protons and α -particles (experiment and systematics), Inter-Vesti, Moscow, 1991.
- [27] T. Stoll, S. Kastleiner, Y. N. Shubin, H. H. Coenen et S. M. Qaim, «Excitation functions of proton induced reactions on ^{68}Zn from threshold up to 71 MeV and with specific reference to the production of ^{67}Cu ,» *Radiiochim. Acta*, vol. 90, pp. 309-313, 2002.
- [28] F. Szelecsenyi, G. F. Steyn, S. G. Dolley, Z. Kovacs, C. Vermeulen and T. N. Van der Walt, "Investigation of the $^{68}\text{Zn}(p,2p)^{67}\text{Cu}$ nuclear reaction: New measurements up to 40 MeV and compilation up to 100 MeV," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, vol. 267, pp. 1877-1881, 2009.
- [29] S. Takacs, F. Tarkanyi, M. Sonck et A. Hermanne, «Investigation of the $^{nat}\text{Mo}(p,x)^{96}\text{mTc}$ nuclear reaction to monitor proton beams: New measurements and consequences on the earlier reported data,» *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, vol. 198, pp. 183-196, 2002.
- [30] B. L. Cohen, E. Newman and T. H. Handley, " $(p,pn) + (p,2n)$ and $(p,2p)$ cross sections in medium weight elements," *Physical Review*, vol. 99, p. 723, 1955.
- [31] M. L. Bonardi, F. Groppi, H. S. Mainardi, V. M. Kokhanyuk, E. V. Lapshina, M. V. Mebel et B. L. Zhuikov, «Cross section studies on ^{64}Cu with zinc target in the proton energy range from 141 down to 31 MeV,» *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 264, n° 11, pp. 101-105, 2005.
- [32] D. L. Morrison and A. A. Cartto Jr, "Recoil study of the $^{68}\text{Zn}(p,2p)^{67}\text{Cu}$ reaction," *Physical Review*, vol. 133, p. B1165, 1964.
- [33] R. Adam Rebeles, A. Hermanne, P. Van den Winkel, L. De Vis et R. Waegeneer, « ^{68}Ge - ^{68}Ga production revisited: new excitation curves, target preparation and chemical separation-purification,» *Radiochimica Acta*, vol. 101, n° 18, pp. 481-489, 2013.
- [34] Y. Verchier, De l'Oxydoréduction à l'Electrochimie, ellipses, 2006.
- [35] E. Chassaing, Alliages électrodéposés, Dossier Techniques de l'Ingénieur, 2006.
- [36] F. Bedioui, Voltampérométrie. Théorie et mise en oeuvre expérimentale, Dossier Technique de l'Ingénieur, 1999.
- [37] Phreeqc, «A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations,» [En ligne]. Available: http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/. [Accès le 1 mai 2014].
- [38] B. Hacht, Gallium(III) Ion Hydrolysis under Physiological Conditions, Bull. Korean Chem. Soc, Vol. 29, No. 2, 2008.
- [39] H. Gamsjager, J. Bugajski, T. Gajda, R. J. Lemire et W. Preis, Chemical Thermodynamics of Nickel,

Chemical Thermodynamics vol. 6, Elsevier, 2005.

- [40] M. Pourbaix, Thermodynamics and corrosion, Corrosion Science, Vol. 30, pp. 963 - 988, 1990.
- [41] P. Bouchareine, Spectrométrie optique, Dossier Techniques de l'Ingénieur, 1994.
- [42] «SCP Science,» [En ligne]. Available: <http://www.scpscience.com/>. [Accès le mai 1 2014].
- [43] J. Taine, Transferts Thermiques, Dunod, 2003.
- [44] «Radiometer analytical,» [En ligne]. Available: <http://www.radiometer-analytical.com/>. [Accès le 1 mai 2014].
- [45] D. Flamini, S. Saidman et J. Bessone, Electrodeposition of gallium onto vitreous carbon, J. Appl. Electrochem., vol. 37, no. 4, pp. 467 - 471, 2007.
- [46] D. Flamini, S. Saidman et J. Bessone, Electrodeposition of gallium and zinc onto aluminium. Influence of the electrodeposited metal on the activation process, Thin Solid Films 515 (2007) 7880-7885.
- [47] D. Flamini, S. Saidman et J. Bessone, Aluminium activation produced by gallium, Corrosion Science 48 (2006) 1413-1425.
- [48] E. Gomez, R. Pollina et E. Valles, Nickel electrodeposition on different metallic substrates, J. Electroanal. Chem., vol. 386, no. 1- 2, pp. 45 - 56, 1995.
- [49] B. Trémillon et G. Durand, Electrochimie. Caractéristiques courant-potentiel: théorie (partie 2).
- [50] E. Gomez, R. Pollina and E. Valles, "Morphology and structure of nickel nuclei as a function of the conditions of electrodeposition," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 394, pp. 111-118, 1995.
- [51] E. Gomez, Electrodeposition of nickel on vitreous carbon: Influence of potential on deposit morphology, J. Appl. Electrochem., vol. 22, no. 9, pp. 872 - 876, 1992.
- [52] E. Valles, R. Pollina and E. Gomez, "Relation between the presence of inhibitors and deposit morphology in nickel deposition," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 23, pp. 508-515, 1993.
- [53] J. Ruste, Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement, Dossier techniques de l'Ingénieur, 2013.
- [54] N. Broll, Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X, Dossier Techniques de l'Ingénieur, 2012.
- [55] J. F. Ziegler, J. P. Biersack et U. Littmark, SRIM- The Stopping and Range of Ions in Solids, New-York: Pergamon Press, 1985 (new edition in 2009).
- [56] Cyclotron Produced Radionuclides: Principles and Practice, technical reports series no.465, IAEA, 2008.
- [57] S. M. Qaim, «Nuclear data for medical applications,» *Radichim. Acta*, vol. 89, pp. 189-196, 2001.
- [58] M. Bonardi, Consultant meeting on data requirements for medical radioisotope production, The contribution to nuclear data for biomedical radiosotope production from Milan Cyclotron Laboratory , 1988.
- [59] R. Michel, R. Bodemann, H. Busemann, R. Daunke, M. Gloris, H. J. Lange, B. Klug, A. Krins, I. Leya, M. Luepke, S. Neumann, H. Reinhardt, M. Schnatz-Buetgen, U. Herpers, T. Schiekkel, F. Sudbrock, B. Holmqvist, H. Conde, P. Malmborg, M. Suter, B. Dittrich-Hannen, P. W. Kubik, H. A. Sinal et D. Filges, «Cross sections for the production of residual nuclides by low- and medium-energy protons from the target elements C, N, O, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Sr, Y, Zr, Nb, Ba and Au,» *Nucl. Instrum. Methods in Physics Res*, vol. 129, p. 153, 1997.
- [60] W. R. Leo, Techniques for Nuclear and Particule physics Experiments, Springer-Verlag, 1987.
- [61] IAEA, «Beam Monitor Reactions,» [En ligne]. Available: https://www-nds.iaea.org/medical/monitor_reactions.html. [Accès le 1 mai 2014].

- [62] «Fitzpeaks Gamma Analysis and Calibration Software,» [En ligne]. Available: <http://www.jimfitz.demon.co.uk/fitzpeak.htm>. [Accès le 1 mai 2014].
- [63] F.J.Fabri_Miranda, Electrodeposition of Zn-Ni Alloys in Sulfate Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 144, No. 10, 1997.
- [64] L. Lacourcelle, Revêtement métalliques par voie électrolytique, *Techniques de l'ingénieur*, 1973.
- [65] R. Winand, «Electrocristallisation. Théorie at applications,» *Journal de Physique IV*, vol. 4, 1994.
- [66] [En ligne]. Available: <http://www.carbolite.com/>. [Accès le 1 juin 2014].
- [67] E. K. Iordanishvili, N. F. Kartenko, A. G. Orlov et A. D. Finogenov, «Thermoelectric properties of gallium-nickel system alloys under standard conditions,» *Geliotechnika*, vol. 4, n° %14, pp. 36-42, 1972.
- [68] «Q-value Calculator (Qcalc),» [En ligne]. Available: <http://www.nndc.bnl.gov/qcalc/>. [Accès le 1 mai 2014].
- [69] E.Garrido, Production de radio-isotopes: de la mesure de la section efficace à la production, Université de Nantes, UFR Sciences et Techniques, 2011.
- [70] C. Dirks, B. Scholten, S. Happel, A. Zulauf, A. Bombard et H. Jungclas, «Characterisation of a Cu selective resin and its application to the production of ^{64}Cu ,» *J Radioanal Nucl Chem*, n° %1286, pp. 671-674, 2010.
- [71] «Triskem,» Cu separation from irradiated targets, TKI – CU01 – V-1.0_EN, 01/12/10, [En ligne]. Available: <http://www.triskem-international.com/>. [Accès le 1 06 2014].
- [72] «Talys-based evaluated nuclear database library,» 2013. [En ligne]. Available: <ftp://ftp.nrg.eu/pub/www/talys/tendl2013/tendl2013.html>. [Accès le 1 mai 2014].
- [73] F. Szelecsenyi, G. F. Steyn, Z. Kovacs, T. N. van der Walt, K. Suzuki, K. Okada and K. Mukai, "New cross-section data for the $^{66}\text{Zn}(p,n)^{66}\text{Ga}$, $^{68}\text{Zn}(p,3n)^{66}\text{Ga}$, $\text{natZn}(p,x)^{66}\text{Ga}$, $^{68}\text{Zn}(p,2n)^{67}\text{Ga}$ and $\text{natZn}(p,x)^{67}\text{Ga}$ nuclear reactions up to 100 MeV," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, vol. B 234, pp. 375-386, 2005.
- [74] A. Hermanne, F. Szelecsenyi, M. Sonck, S. Takacs, F. Tarkanyi and P. Van der Winkel, "New cross section data on $^{68}\text{Zn}(p,2n)^{67}\text{Ga}$ and $\text{natZn}(p,xn)^{67}\text{Ga}$ nuclear reactions for the development of a reference data base," *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 240, no. 2, pp. 623-630, 1999.

Annexes

Annexe A - Équation de chaleur : généralité

Cas où il y a une seule matière

Considérons dans un premier temps une situation simple où il n'y a qu'une seule couche de matière possédant une conductivité thermique λ [W. m⁻¹.K⁻¹], d'épaisseur e [m] et d'une puissance dissipée sous forme de chaleur P [W]. À l'entrée de la matière, à $x = 0$, la température surfacique est T_0 . Et à la sortie de la matière, la température surfacique est T_e .

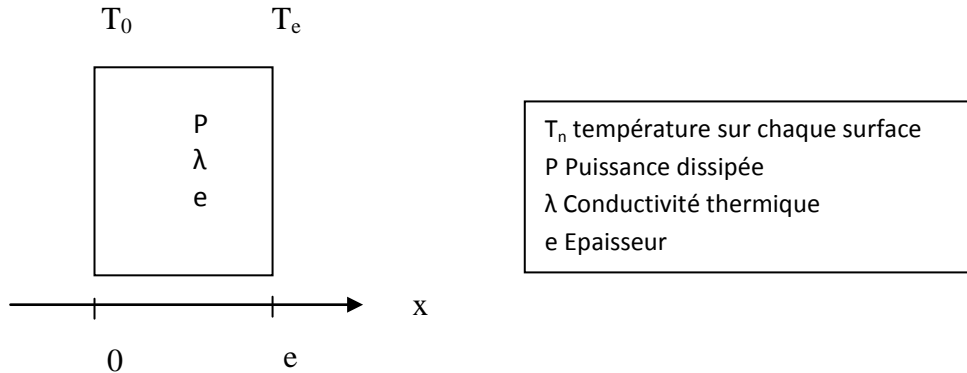


Figure A.1- Schéma d'une couche de matière pour déterminer le flux de la densité

Réolvons l'équation de

$$\lambda \Delta T + P = 0$$

En prenant une dimension selon la direction à l'axe x :

$$\lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + P = 0$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = -\frac{P}{\lambda}$$

$$\frac{\partial T}{\partial x} = -\frac{P}{\lambda} x + A$$

$$T(x) = -\frac{P}{2\lambda} x^2 + Ax + B \quad (\text{A.1})$$

Exprimons la formule en densité de flux selon la direction de l'axe x :

$$\varphi(x) = -\lambda \left(\frac{dT}{dx} \right)$$

Dérivons par rapport à x et multiplions par λ l'équation de A.1 et on obtient l'équation A.2 :

$$\varphi(x) = Px - \lambda A \quad (A.2)$$

Cas où il y a plusieurs matières

Considérons maintenant le cas de plusieurs couches de matières collées les unes après les autres, selon le schéma ci-dessous :

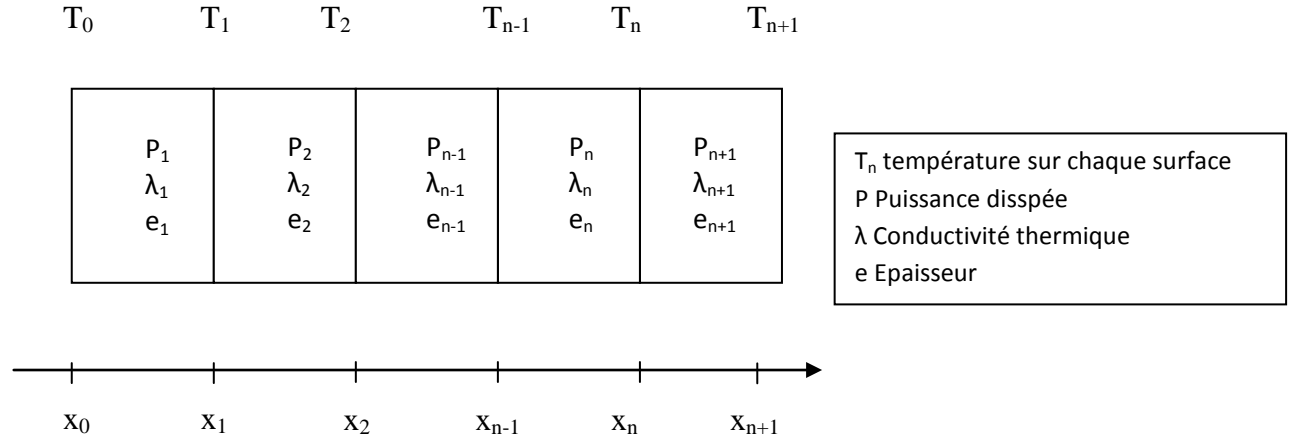


Figure A.2- Schéma de plusieurs couches de matières pour déterminer les flux de la densité sur chaque surface

La température à la surface x_n dépend de la matière qui se trouve entre x_{n-1} et x_n et entre x_n et x_{n+1} .

- Appliquons la condition aux limites seulement à la couche entre x_{n-1} et x_n en utilisant l'équation A.1:

$$T(x_n) = T_n = -\frac{P_n}{2\lambda_n} x_n^2 + A'x_n + B'$$

$$T(x_{n-1}) = T_{n-1} = -\frac{P_n}{2\lambda_n} x_{n-1}^2 + A'x_{n-1} + B'$$

$$T_n - T_{n-1} = \frac{P_n}{2\lambda_n} (x_{n-1}^2 - x_n^2) + A'(x_n - x_{n-1})$$

Soit

$$A' = \frac{(T_n - T_{n-1})}{(x_n - x_{n-1})} + \frac{P_n}{2\lambda_n} \frac{(x_n^2 - x_{n-1}^2)}{(x_n - x_{n-1})} \quad (A.3)$$

Afin de pouvoir résoudre l'équation A.3, remplaçons x par n :

$$x_n - x_{n-1} = e_n \quad (\text{A.4})$$

$$x_n^2 - x_{n-1}^2 = e_n^2 + 2e_n \sum_{n-1} e_{n-1} \quad (\text{A.5})$$

L'équation de A' donne en intégrant A.4 et A.5 dans A.3 :

$$A' = \frac{(T_n - T_{n-1})}{e_n} + \frac{P_n}{2\lambda_n} \left(e_n^2 + 2e_n \sum_{n-1} e_{n-1} \right) \quad (\text{A.6})$$

La densité de flux à la surface de x_n du côté gauche est déterminée en incluant l'équation A.6 dans A.2 et l'équation générale de $[\varphi_n(x_n)]_{S_g}$ est :

$$[\varphi_n(x_n)]_{S_g} = P_n \sum_n e_n + \frac{\lambda_n}{e_n} (T_{n-1} - T_n) - \frac{P_n}{2e_n} \left(e_n^2 + 2e_n \sum_{n-1} e_{n-1} \right) \quad (\text{A.7})$$

S_g désigne la surface du côté gauche de x_n

➤ Appliquons maintenant la condition aux limites seulement à la couche entre x_n et x_{n+1} :

$$T(x_n) = T_n = -\frac{P_{n+1}}{2\lambda_{n+1}} x_n^2 + Ax_n + B$$

$$T(x_{n+1}) = T_{n+1} = -\frac{P_{n+1}}{2\lambda_{n+1}} x_{n+1}^2 + Ax_{n+1} + B$$

$$T_n - T_{n+1} = \frac{P_{n+1}}{2\lambda_{n+1}} (x_{n+1}^2 - x_n^2) + A(x_n - x_{n+1})$$

Soit

$$A = \frac{(T_n - T_{n+1})}{(x_n - x_{n+1})} + \frac{P_{n+1}}{2\lambda_{n+1}} \frac{(x_n^2 - x_{n+1}^2)}{(x_n - x_{n+1})} \quad (\text{A.8})$$

Afin de pouvoir résoudre l'équation A.3, remplaçons x par n :

$$x_n - x_{n+1} = -e_{n+1} \quad (\text{A.9})$$

$$x_{n+1}^2 - x_n^2 = e_{n+1}^2 + 2e_{n+1} \sum_n e_n \quad (\text{A.10})$$

L'équation de A donne en intégrant A.9 et A.10 dans A.8 :

$$A = -\frac{(T_n - T_{n+1})}{e_{n+1}} + \frac{P_{n+1}}{2\lambda_{n+1}} \left(e_{n+1}^2 + 2e_{n+1} \sum_n e_n \right) \quad (\text{A.11})$$

La densité de flux à la surface placée en x_n du côté droit est de manière générale :

$$[\varphi_n(x_n)]_{S_d} = P_{n+1} \sum_n e_n + \frac{\lambda_{n+1}}{e_{n+1}} (T_n - T_{n+1}) - \frac{P_{n+1}}{2e_{n+1}} \left(e_{n+1}^2 + 2e_{n+1} \sum_n e_n \right) \quad (\text{A.12})$$

S_d désigne la surface du côté droit de x_n .

Annexe B - Équation de chaleur : méthode par effet « linéaire »

La résolution de la température sur chaque surface en appliquant la méthode par effet « linéaire » n'est pas simple. Nous considérons des couches de différentes matières superposées ayant leurs épaisseurs, leurs conductivités thermiques et puissances dissipées sous la forme de chaleur. De l'eau arrive sur la première surface avec une température et un débit d'eau connu. Le schéma de la figure B.1 est présenté ci-dessous :

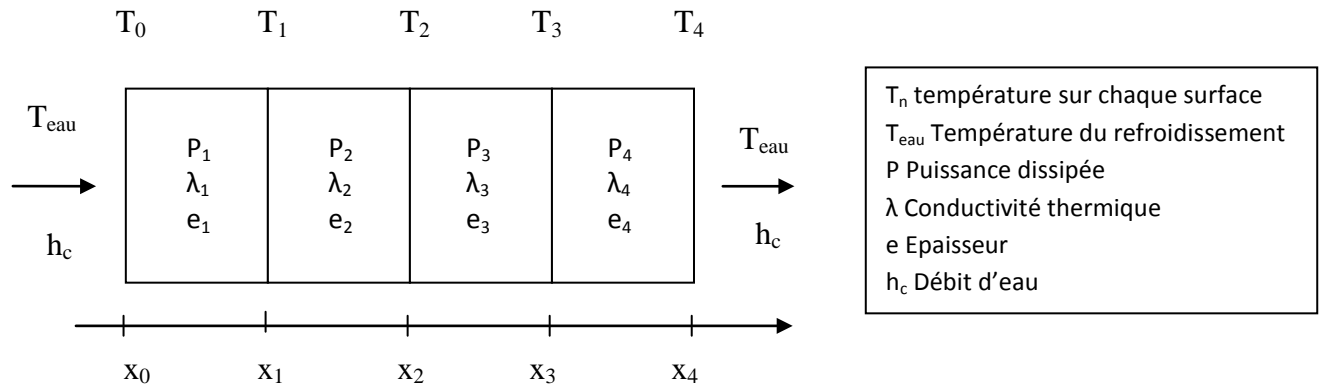


Figure B.1- Schéma de plusieurs couches de matières pour déterminer la température sur chaque surface

Avant de développer les formules, il convient d'écrire les constantes pour simplifier les formules parce qu'il y a beaucoup de paramètres et ces dernières rendent les formules peu lisibles. Les voici :

$$b_n = \frac{\lambda_n}{e_n a_n} ; \alpha_n = P_n e_n ; \beta_n = \alpha_n b_n \quad (\text{B.1})$$

➤ Entre la deuxième surface, x_2 , et l'avant dernière surface, x_n , elles s'écrivent :

$$H_{cn} = H_{cn-1} \frac{\lambda_{n-1}}{e_{n-1} a_n} ; a_n = -\frac{\lambda_{n-1} b_{n-1}}{e_{n-1}} + \frac{\lambda_{n-1}}{e_{n-1}} + \frac{\lambda_n}{e_n} \quad (\text{B.2})$$

À l'exception pour $n=1$:

$$H_{c1} = \frac{h_c}{a_1} ; a_1 = \frac{\lambda_1}{e_1} + h_c$$

➤ Et la dernière surface, x_{n+1} :

$$m_{n+1} = \left(-\frac{\lambda_{n+1} b_{n+1}}{e_{n+1}} + \frac{\lambda_{n+1}}{e_{n+1}} + h_c \right) \quad (\text{B.3})$$

Calculons maintenant la température à chaque surface :

➤ Surface x_0 , $[\varphi_0(x_0)]_{S_g} = [\varphi_0(x_0)]_{S_d}$

Le faisceau arrive à la surface à x_0 . De l'eau circule à la première couche, l'équation du flux s'écrit :

$$[\varphi_0(x_0)]_{S_g} = h_c(T_{eau} - T_0) \quad (B.4)$$

Après égalité de B.4 et A.12, la température de T_0 s'écrit

$$T_0 = b_1 T_1 + \frac{1}{2 \left(\frac{\lambda_1}{e_1} + h_c \right)} \alpha_1 + \frac{h_c}{\left(\frac{\lambda_1}{e_1} + h_c \right)} T_{eau} \quad (B.5)$$

➤ Surface x_1 , $[\varphi_1(x_1)]_{S_g} = [\varphi_1(x_1)]_{S_d}$

En résolvant les équations après égalité de flux, la température T_1 donne en utilisant les constantes des équations B.1 et B.2

$$T_1 = b_2 T_2 + \frac{1}{2a_2} (\alpha_1 + \alpha_2 + \beta_1) + H_{c2} T_{eau} \quad (B.6)$$

➤ Surface x_2 , $[\varphi_2(x_2)]_{S_g} = [\varphi_2(x_2)]_{S_d}$

La résolution de l'équation pour obtenir l'équation de la température T_2 est similaire que celle de la surface x_1 , l'équation T_2 donne

$$T_2 = b_3 T_3 + \frac{1}{2a_3} (\alpha_2 + \alpha_3 + \beta_2 + \alpha_1 b_2 + \beta_1 b_2) + H_{c2} T_{eau} \quad (B.7)$$

➤ Surface x_3 , $[\varphi_3(x_3)]_{S_g} = [\varphi_3(x_3)]_{S_d}$

L'obtention de la température à T_3 est déterminée en appliquant la méthode que précédemment, nous trouvons :

$$T_3 = b_4 T_4 + \frac{1}{2a_4} (\alpha_3 + \alpha_4 + \beta_3 + \alpha_2 b_3 + \beta_2 b_3 + \alpha_1 b_2 b_3 + \beta_1 b_2 b_3) + H_{c4} T_{eau} \quad (B.8)$$

Nous remarquons que les termes de α_1 et β_1 sont ajoutées avec les b dans la parenthèse après $\frac{1}{2a_n}$ dans chaque température à partir de la deuxième couche. On appelle D_n les termes dans la parenthèse.

$$\begin{aligned}
D_1 & \alpha_1 + \alpha_2 + \beta_1 \\
D_2 & \alpha_2 + \alpha_3 + \beta_2 + \alpha_1 b_2 + \beta_1 b_2 \\
D_3 & \alpha_3 + \alpha_4 + \beta_3 + \alpha_2 b_3 + \beta_2 b_3 + \alpha_1 b_2 b_3 + \beta_1 b_2 b_3
\end{aligned} \tag{B.9}$$

La suite sera donc

$$\begin{aligned}
D_4 & \alpha_4 + \alpha_5 + \beta_4 + \alpha_3 b_4 + \beta_3 b_4 + \alpha_2 b_3 b_4 + \beta_2 b_3 b_4 + \alpha_1 b_2 b_3 b_4 \\
& + \beta_1 b_2 b_3 b_4 \\
D_5 & \alpha_5 + \alpha_6 + \beta_5 + \alpha_4 b_5 + \beta_4 b_5 + \alpha_3 b_4 b_5 + \beta_3 b_4 b_5 + \alpha_2 b_3 b_4 b_5 \\
& + \beta_2 b_3 b_4 b_5 + \alpha_1 b_2 b_3 b_4 b_5 + \beta_1 b_2 b_3 b_4 b_5
\end{aligned} \tag{B.10}$$

Et ainsi de suite...

La température à partir de la 2^{ème} surface jusqu'à l'avant dernière surface s'écrira toujours de manière générale :

$$T_n = b_{n+1} T_{n+1} + \frac{1}{2a_{n+1}} D_n + H_{cn+1} T_{eau} \tag{B.11}$$

Avec D_n les constantes données aux équations C.10.

➤ Dernière surface, x_4 , $[\varphi_4(x_4)]_{S_g} = [\varphi_4(x_4)]_{S_d}$

Le faisceau sort à la surface à x_0 . De l'eau circule à la deuxième couche, l'équation du flux s'écrit :

$$[\varphi_0(x_0)]_{S_d} = h_c (T_4 - T_{eau}) \tag{B.4}$$

Après résolution de flux, la température T_4 donne

$$T_4 = \frac{1}{2m_4} D_4 - \left(\frac{h_c}{m_4} + \frac{\lambda_4}{e_4 m_4} H_{c4} \right) T_{eau} \tag{B.12}$$

De manière générale, la température à la dernière surface s'écrira toujours :

$$T_{n+1} = \frac{1}{2m_{n+1}} K_{n+1} - \left(\frac{h_c}{m_{n+1}} + \frac{\lambda_{n+1}}{e_{n+1} m_{n+1}} H_{cn+1} \right) T_{eau} \tag{B.13}$$

Avec

$$K_{n+1} = D_{n+1} - \alpha_{n+2}$$

Annexe C - Surface du noyau

Nous partons d'une hypothèse que la géométrie du noyau est comme une sphère dure dont la surface s'écrit

$$S = \pi r^2 \quad (\text{C.1})$$

Dans le modèle de la goutte liquide, en première approximation, le rayon de l'atome s'écrit :

$$r = r_0 A^{1/3} \quad (\text{C.2})$$

Avec $r_0 = 1.22 \text{ fm}$ et A le nombre de nucléon du noyau.

L'équation de la surface du noyau sera donc de la forme :

$$S = \pi r_0^2 A^{2/3} \quad (\text{C.3})$$

Annexe D - Réactions nucléaires de $^{nat}\text{Al}(p,x)^{22,24}\text{Na}$

Le choix de la réaction nucléaire du moniteur référencé par l'IAEA [61] joue un rôle important dans la mesure de la section efficace. Pour une énergie supérieure à 50 MeV, le moniteur d'aluminium a été choisi. Deux réactions différentes peuvent être utilisées, l'une produisant ^{22}Na et l'autre ^{24}Na . Les sections efficaces associées sont présentées sur les figures E.1 et E.2

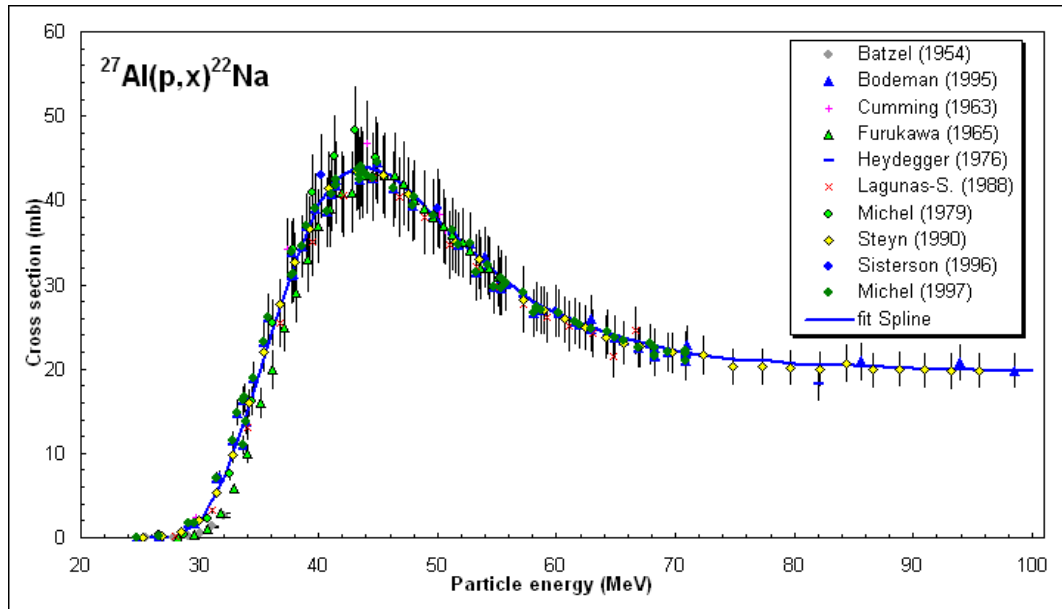


Figure E.1- Section efficace de la réaction nucléaire $^{nat}\text{Al}(p,x)^{22}\text{Na}$

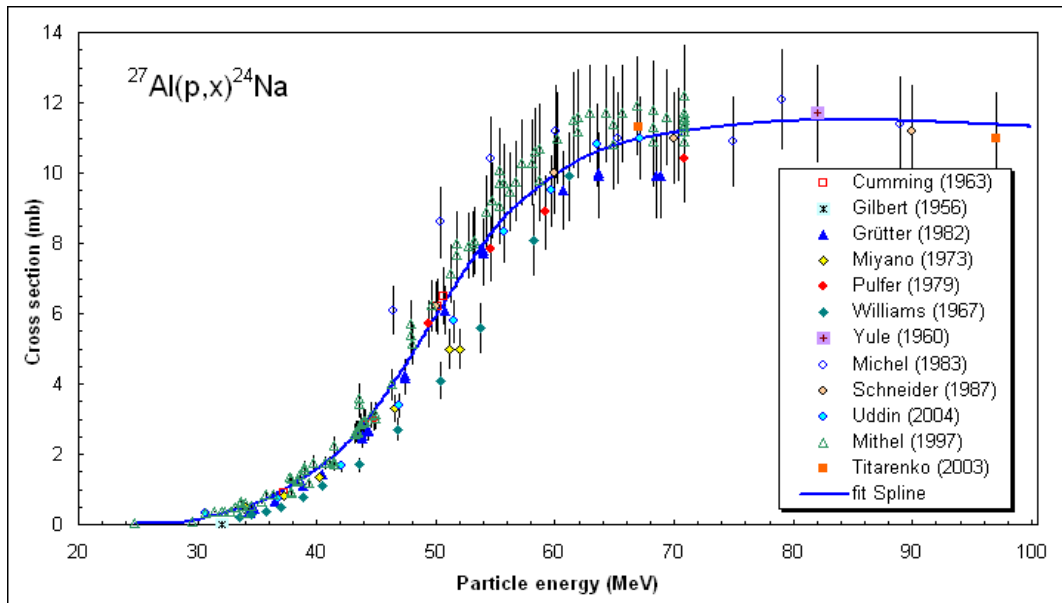


Figure E.2- Section efficace de la réaction nucléaire $^{nat}\text{Al}(p,x)^{24}\text{Na}$

Une dispersion des points importante au-delà de 50 MeV est visible pour la réaction donnant le ^{24}Na (cf. figure E.2). De plus, l'ajustement proposé par l'IAEA est bas par rapport au nuage de points, semblant laisser de côté une partie des données. Nous avons préféré utiliser la réaction nucléaire de $^{\text{nat}}\text{Al}(p,x)^{22}\text{Na}$ comme moniteur.

Annexe E - Réactions nucléaires de $^{68}\text{Zn}(p,x)^{66,67}\text{Ga}$

La figure E.1 montre la section efficace de la réaction nucléaire de $^{68}\text{Zn}(p,xn)^{66}\text{Ga}$ obtenue par nos travaux et par des mesures ultérieures [1]. La courbe spline ($\rho = 0.1$) est tracée en prenant en compte de nos valeurs. Dans les figures E.2 et E.3, les sections efficaces de la réaction nucléaire de $^{68}\text{Zn}(p,xn)^{67}\text{Ga}$ reconnues par les experts de l'IAEA [24] et déterminée par plusieurs auteurs et obtenue par nos expériences sont présentées. La courbe spline est également tracée.

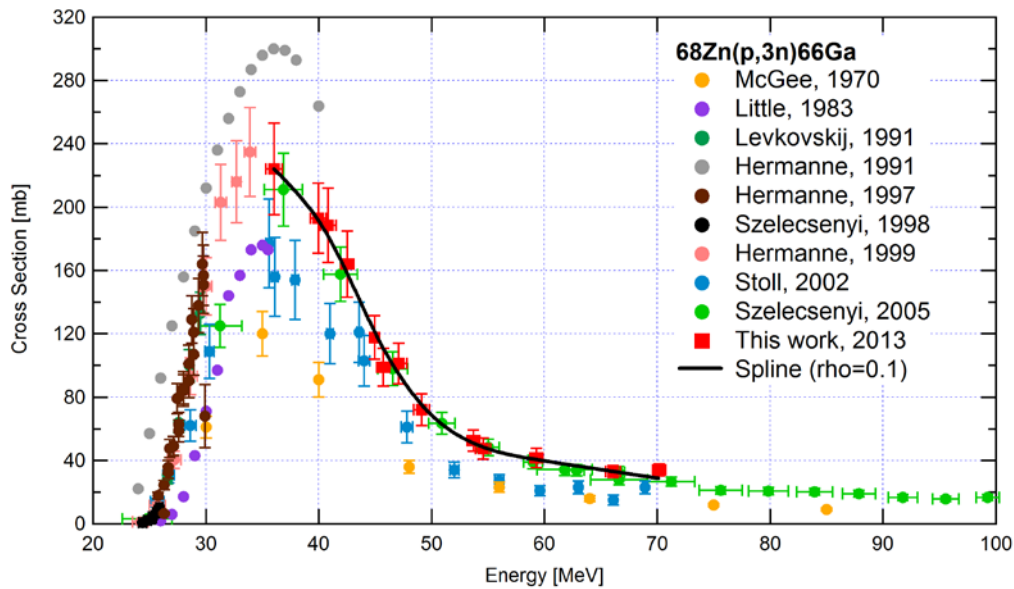


Figure E.1- Évaluation de la section efficace de production de la réaction nucléaire de $^{68}\text{Zn}(p,xn)^{66}\text{Ga}$ et comparaison avec les résultats précédents dans la gamme d'énergie 20-100 MeV

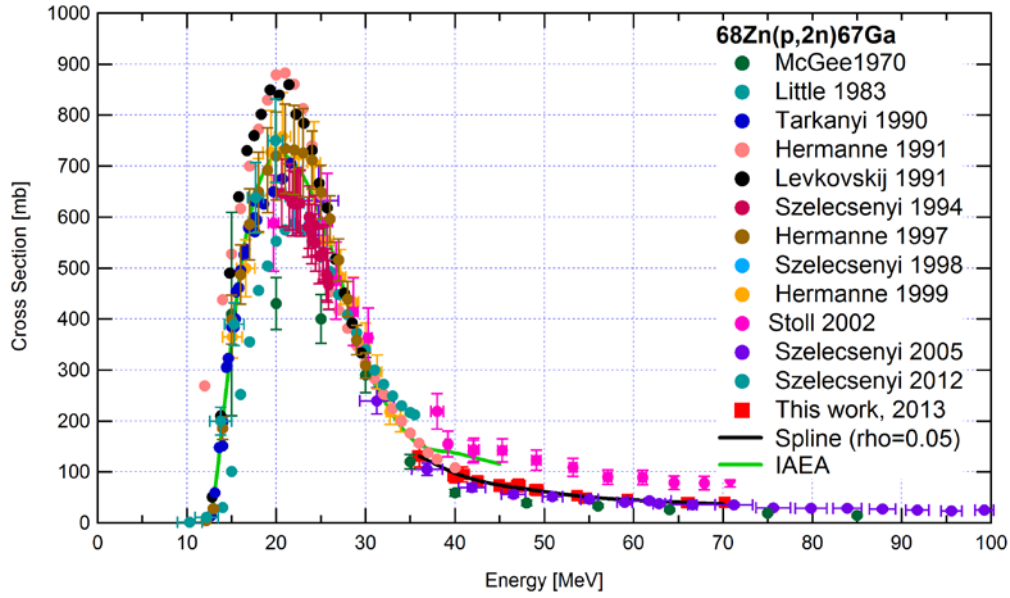


Figure A.2- Évaluation de la section efficace de production de la réaction nucléaire de $^{68}\text{Zn}(p,xn)^{67}\text{Ga}$ et comparaison avec les résultats précédents dans la gamme d'énergie 0-100 MeV

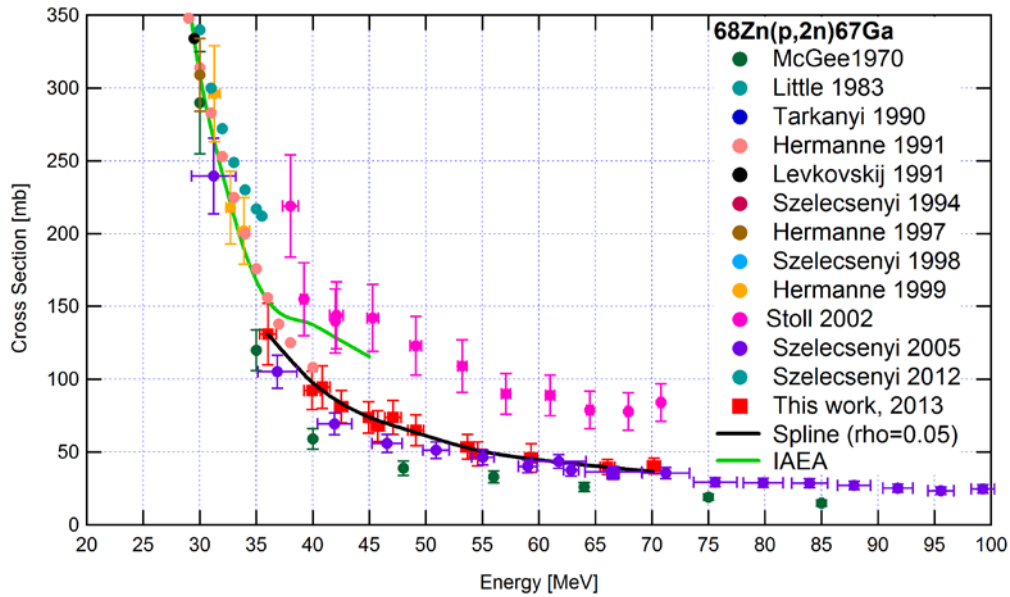


Figure A.3- Évaluation de la section efficace de production de la réaction nucléaire de $^{68}\text{Zn}(p,xn)^{67}\text{Ga}$ et comparaison avec les résultats précédents dans la gamme d'énergie 20-100 MeV

Nos valeurs des figures E.1, E.2 et E.3 sont en excellent accord avec les résultats obtenus dans différentes irradiations montrant que la répétabilité de la méthode est correcte (cf. chapitre 5). De plus, nos valeurs suivent à l'identique pour une énergie supérieure à 35 MeV à celles mesurées par l'auteur Szelecsenyi et al. [73] alors que celles de Stoll et al. [27], les sections efficaces de production sont sous-estimées pour la réaction $^{68}\text{Zn}(p,xn)^{66}\text{Ga}$ (figure A.1) et

surestimées pour celle $^{68}\text{Zn}(\text{p},\text{xn})^{67}\text{Ga}$ (figures A.2 et A.3). La courbe IAEA de la figure A.3 suit les points d'Hermanne et al. [74] entre 30 et 35 MeV et ces derniers semblent joindre à partir de 35 MeV nos points expérimentaux avec ceux de Szelecsenyi et al.

Thèse de Doctorat

Thomas SOUNALET

Élaboration et optimisation de cibles dédiées à la production de radio-isotopes innovants pour la recherche médicale (^{67}Cu , $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$) au cyclotron ARRONAX

Résumé

La médecine nucléaire utilise les radio-isotopes à des fins diagnostiques ou thérapeutiques. L'activité de médecine nucléaire est réalisée aujourd'hui avec un nombre réduit de radio-isotopes mais, il y a une demande pour accéder à de nouveaux isotopes dont le ^{68}Ga (diagnostique) et le ^{67}Cu (thérapie). Ces deux isotopes peuvent être produits sur ARRONAX et sont l'objet de ce travail. Pour produire le ^{68}Ge , on utilise une cible contenant du gallium (température de fusion : 30°C). Lors des irradiations, il est liquide et très corrosif ce qui peut entraîner l'apparition de craquelures et de percement des cibles. Afin de remédier à ce problème, nous avons développé un alliage Ga/Ni qui reste solide sous irradiation. L'alliage Ga_3Ni_2 , qui a une température de fusion de 369°C , est obtenu par électrodéposition et a été caractérisé par MEB, EDS, DRX et l'ICP-optique. Une première irradiation a été effectuée permettant de valider la production de ^{68}Ge et l'inventaire des impuretés radioactives coproduites.

Pour produire le ^{67}Cu , il est important de connaître les sections efficaces de production $^{68}\text{Zn}(p,2p)^{67}\text{Cu}$ de manière à optimiser les paramètres d'irradiations. Des données existent dans la littérature mais elles présentent une dispersion importante. Cela est dû à la difficulté de la mesure qui demande de faire une séparation fine entre le ^{67}Cu et ^{67}Ga . Afin d'améliorer notre connaissance sur cette réaction, nous avons effectué une nouvelle série de mesures en utilisant la technique des « stacked foils » et une procédure de séparation chimique originale. À partir des données obtenues, nous avons pu déterminer le rendement de production attendu pour cette réaction.

Mots-clés

Cible, chimie nucléaire, cyclotron, électrodéposition, physique nucléaire, radioactivité, section efficace, stacked foils

Abstract

Nuclear medicine uses radioactive isotopes for diagnostic or therapeutic purposes. The activity of nuclear medicine today is made with a small number of radio-isotopes, but there is a demand for access to new isotopes like ^{68}Ga (diagnosis) and ^{67}Cu (therapy). These two isotopes can be produced on ARRONAX and are the subject of this work. To produce ^{68}Ge , a target containing gallium (melting point: 30°C) must be used. During irradiation, gallium melts becoming a very corrosive liquid which causes the appearance of cracks that may destroy the target. To circumvent this problem, we developed a Ga/Ni alloy which remains solid under irradiation. Ga_3Ni_2 alloy, with a melting temperature of 369°C , is obtained by electroplating and was characterized by SEM, EDX, XRD and ICP-OES. A first irradiation was performed to validate the production of ^{68}Ge and to inventory co-produced radioactive impurities.

To produce ^{67}Cu , it is important to know the production cross sections $^{68}\text{Zn}(p,2p)^{67}\text{Cu}$ to optimize the irradiation parameters. Data available in the literature show a large dispersion. This is due to the difficulty to separate ^{67}Cu and ^{67}Ga in the experiment. To improve our understanding of this reaction, we performed a new series of measurements using the "stacked foils" technique and an original chemical separation procedure. From the data obtained, we were able to determine the expected production yield for this reaction.

Key Words

Cross section, cyclotron, electroplating, nuclear chemistry, nuclear physic, radioactivity, stacked foils, target